

GEMISCHTE CYCLOADDITIONEN ZU CYCLOPENTADIENONCOBALTKOMPLEXEN UND REAKTIONEN DER PRODUKTE

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

Philosophischen Fakultät II

der Universität Zürich

von

THOMAS C.C. GARTENMANN

von Bronschhofen (SG)

Begutachtet von Herrn Prof. Dr. A.S. Dreiding

Zürich 1987

Zentralstelle der Studentenschaft

GEMISCHTE CYCLOADDITIONEN ZU CYCLOPENTADIENONCOBALTKOMPLEXEN UND REAKTIONEN DER PRODUKTE

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der
Philosophischen Fakultät II
der Universität Zürich

von

THOMAS C.C. GARTENMANN
von Bronschhofen (SG)

Begutachtet von Herrn Prof. Dr. A.S. Dreiding

Zürich 1987
Zentralstelle der Studentenschaft



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41507222_0012

Meinen Eltern

Herrn Prof. Dr. A.S. Dreiding

danke ich für das entgegengebrachte Vertrauen und die Freiheit, in der ich diese Arbeit ausführen durfte.

Herrn Dr. E.R.F. Gesing

sei besonders gedankt für seine über alle Grenzen reichende Hilfsbereitschaft und für zahlreiche stimulierende Diskussionen.

Danken möchte ich zudem P.C. Auderset für die vielen Hilfeleistungen und das freundschaftliche Arbeitsklima.

Allen Kollegen der Chemischen Institute, namentlich C.M. Adams, danke ich für die vielen Hinweise und Ratschläge, die sie mir haben zukommen lassen.

Herrn B. Thueler, seinen Mitarbeitern der Glasbläserei und Herrn H.-J. Stolz von der mechanischen Werkstätte danke ich für die zügige Realisierung der apparativen Spezialwünsche.

Schliesslich danke ich allen Mitarbeitern des Organisch-chemischen Instituts, insbesondere Herrn H. Frohofer von der Mikroanalytik, Dr. R.W. Kunz, M. Hofer, L. Wymann und C. Täschler von der NMR-Abteilung, Herrn N. Bild von der Massenspektrometrie und Herrn R. Prewo von der Röntgenstrukturanalytik, für die prompte Erledigung der Serviceaufträge und die rasche Ausführung meiner Spezialwünsche.

"...one of the great tragedies of
life is the murder of a beautiful
theory by a gang of brutal facts."

Benjamin Franklin

Vorbemerkung

Die vorliegende Arbeit ist in zwei Teile gegliedert. Teil A enthält nach einer kurzen Einleitung eine Zusammenfassung der bisherigen Kenntnisse über Synthese, Reaktivität und Stabilisierung von Cyclopentadienonen insbesondere als Cobaltkomplexe, sowie eine Übersicht über Reaktionen an solchen cobaltkomplexierten Cyclopentadienonen. In Teil B werden nach der Problemstellung die eigenen Arbeiten beschrieben und diskutiert. Eine unabhängig lesbare Zusammenfassung der wichtigsten Resultate befindet sich am Ende der eigenen Arbeiten.

Die Schemata, Abbildungen und Literaturzitate sind durch die ganze Arbeit hindurch fortlaufend nummeriert. Die Formeln in den Schemata im Teil A «Bisherige Kenntnisse» werden mit kleinen Buchstaben bezeichnet, wobei in jedem Abschnitt neu mit a begonnen wird. Die Repräsentierung der in dieser Arbeit hergestellten Verbindungen (Teil B) erfolgt durch arabische Zahlen und entspricht derjenigen in der experimentellen Beschreibung.

Der Text dieser Arbeit wurde am Rechenzentrum der Universität Zürich-Irchel mit Hilfe des Textverarbeitungssystems Waterloo-SCRIPT (Version 85.1), einer Macrossammlung (Dr. M. Karpf) und des Laserdruckers IBM 6670 geschrieben.

INHALTSVERZEICHNIS

A. BISHERIGE KENNTNISSE	1
1. Einleitung	1
2. Synthese und Reaktivität von Cyclopentadienonen	2
2.1. Cyclopentadienon	2
2.2. Stabile Cyclopentadienonderivate	4
3. (η^4 -Cyclopentadienon)(η^5 -cyclopentadienyl)cobaltkomplexe	6
3.1. Synthesen von Cyclopentadienoncobaltkomplexen	6
3.2. Reaktionen an Cyclopentadienoncobaltkomplexen	8
3.3. Struktur und Bindungsverhältnisse von Cyclopentadienon- cobaltkomplexen	11
3.3.1. Röntgenstrukturanalysen	11
3.3.2. Extended Hückel MO-Rechnungen	12
3.4. Mechanistische Alternativen für die Bildung von Cyclopenta- dienoncobaltkomplexen	15
4. ^{59}Co -Kernresonanzspektroskopie	18
B. EIGENE ARBEITEN	21
1. Problemstellung	21

2. Die gemischte [2+2+2]-Cycloaddition zu Cyclopentadienon-	
komplexen	22
2.1. Photolyse von Non-8-incarbonsäuremethylester (<u>3</u>)	23
2.2. Optimierung der gemischten Cycloaddition	24
2.3. Gemischte Cycloaddition durch Photolyse von weiteren	
Alkinen	25
2.4. Photolyse von 3-Acetoxy-1-propin (<u>24</u>) und 3-Benzoyl-	
oxy-1-propin (<u>28</u>)	28
2.4.1. Röntgenstrukturanalyse von <u>26</u> und <u>29</u>	28
2.4.2. Struktur von <u>27</u> und <u>30</u>	32
2.5. Postulierter Mechanismus für die Bildung der Komplexe	
<u>26</u> , <u>27</u> , <u>29</u> und <u>30</u>	33
3. Reaktionen an Cyclopentadienoncobaltkomplexen	35
3.1. Reaktionen an weiteren Funktionalitäten	36
3.2. Protodesilylierungen	39
3.3. Synthese von Cyclopentenonen	41
3.4. Dekomplexierung zu Cyclopentadienonen	43
4. ⁵⁹ Co-Kernresonanzspektroskopie einiger Photolyseprodukte	44
5. Experimentelles	47
5.1. Allgemeines	47
5.1.1. Chromatographische Methoden	47
5.1.2. Schmelzpunkte	48
5.1.3. Spektroskopische Daten	49
5.1.4. Sonstige Angaben	51
5.1.5. Abkürzungen	51

5.1.6. Serviceleistungen	52
5.2. Photolyse von Alkinen mit Btmsa (1) und $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ (2)	53
5.2.1. Allgemeine Vorschrift	53
5.2.2. Photolyse von Non-8-incarbonsäuremethylester (3)	55
5.2.3. Photolyse von 1-Hexin (7)	58
5.2.4. Photolyse von 3-Butin-1-ol (9)	59
5.2.5. Photolyse von Propargylalkohol (12)	60
5.2.6. Photolyse von Propinal (14)	61
5.2.7. Photolyse von 3-Butin-2-on (15)	61
5.2.8. Photolyse von Propinsäuremethylester (18)	63
5.2.9. Photolyse von Acetylen (20)	64
5.2.10. Photolyse von Trimethylsilylacetylen (22)	65
5.2.11. Photolyse von 3-[(Trimethylsilyl)oxy]-1-propin (23)	65
5.2.12. Photolyse von 3-Acetoxy-1-propin (24)	66
5.2.12.1. Röntgenstrukturanalyse von 26	68
5.2.13. Photolyse von 3-Benzoyloxy-1-propin (28)	71
5.2.13.1. Röntgenstrukturanalyse von 29	74
5.2.14. Photolyse von 3-[(t-Butyldimethylsilyl)oxy]- 1-propin (31)	76
5.2.15. Photolyse von 1-Dimethylaminobut-1-in-3-on (33)	77
5.2.16. Photolyse von Dimethylaminopropinsäuremethyl- ester (36)	79
5.3. Reaktionen an (η^4 -Cyclopentadienon)(η^5 -cyclopentadienyl)- cobaltkomplexen	80
5.3.1. [η^4 -2-Carboxy-4,5-bis(trimethylsilyl)cyclopentadien- on](η^5 -cyclopentadienyl)cobalt (38)	80

5.3.2.	[η^4 -2-Dimethylaminocarbonyl-4,5-bis(trimethylsilyl)- cyclopentadienon](η^5 -cyclopentadienyl)cobalt (<u>40</u>)	81
5.3.3.	[η^4 -2-Aminocarbonyl-4,5-bis(trimethylsilyl)cyclo- pentadienon](η^5 -cyclopentadienyl)cobalt (<u>41</u>)	82
5.3.4.	[η^4 -2-Cyan-4,5-bis(trimethylsilyl)cyclopentadienon]- (η^5 -cyclopentadienyl)cobalt (<u>42</u>)	83
5.3.5.	[η^4 -2-(1-Hydroxyethyl)-4,5-bis(trimethylsilyl)cyclo- pentadienon](η^5 -cyclopentadienyl)cobalt (<u>43</u>)	84
5.3.6.	[η^4 -2-Acetyl-4,5-bis(trimethylsilyl)cyclopentadienon]- (η^5 -cyclopentadienyl)cobalt (<u>16</u>)	85
5.3.7.	[η^4 -2-{(Trimethylsilyl)oxymethyl}-4,5-bis(trimethylsi- lyl)cyclopentadienon](η^5 -cyclopentadienyl)cobalt (<u>44</u>)	85
5.3.8.	[η^4 -2-{(t-Butyldimethylsilyl)oxymethyl}-4,5-bis(trime- thylsilyl)cyclopentadienon](η^5 -cyclopentadienyl)cobalt (<u>32</u>)	86
5.3.9.	Vollständige Protodesilylierungen	87
5.3.9.1.	Allgemeine Vorschrift	87
5.3.9.2.	(η^4 -Acetylcyclobutadien)(η^5 -cyclopentadien- yl)cobalt (<u>45</u>)	87
5.3.9.3.	(η^4 -1-Acetyl-2-Dimethylaminocyclobutadien)- (η^5 -cyclopentadienyl)cobalt (<u>46</u>)	88
5.3.9.4.	(η^4 -2-n-Butylcyclopentadienon)(η^5 -cyclopenta- dienyl)cobalt (<u>48</u>)	88
5.3.10.	Selektive Protodesilylierung	89
5.3.10.1.	Allgemeine Vorschrift	89
5.3.10.2.	(η^4 -2-Trimethylsilylcyclopentadienon)(η^5 - cyclopentadienyl)cobalt (<u>50</u>)	90

5.3.10.3.	(η^4 -2- <u>n</u> -Butyl-5-trimethylsilylcyclopentadienon)(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt (<u>47</u>) . . .	91
5.3.11.	[η^5 -1-Methoxy-2-(6-methoxycarbonylhex-1-yl)-4,5-bis(trimethylsilyl)cyclopentadienyl](η^5 -cyclopentadienyl)cobalticiniumtetrafluorborat (<u>52</u>)	92
5.3.12.	[η^4 - <u>exo</u> -5-(1-Octin-1-yl)-3-methoxy-4-(6-methoxycarbonylhex-1-yl)-1,2-bis(trimethylsilyl)cyclopenta-1,3-dien](η^5 -cyclopentadienyl)cobalt (<u>54</u>) und [η^4 - <u>exo</u> -5-(1-Octin-1-yl)cyclopenta-1,3-dien][η^5 -1-methoxy-2-(6-methoxycarbonylhex-1-yl)-4-5-bis(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]cobalt (<u>55</u>)	93
5.3.13.	Dekomplexierung von <u>54/55</u> zu <u>trans</u> -2,3-Bis(trimethylsilyl)-4-(1-octin-1-yl)-5-(6-methoxycarbonylhex-1-yl)-2-cyclopentenon (<u>56</u>)	95
5.3.14.	Dekomplexierung von <u>4</u> zu 2-(6-Methoxycarbonylhex-1-yl)-4,5-bis(trimethylsilyl)cyclopentadienon (<u>57</u>) .	96
5.3.15.	<u>endo</u> -1,2-Di(6-methoxycarbonylhex-1-yl)-4,5,7,8-tetrakis(trimethylsilyl)tricyclo[5.2.1.0.2',6]deca-4,8-dien-3,10-dion (<u>58</u>)	97

6. Zusammenfassung der wichtigsten Resultate	98
--	----

LITERATUR	101
---------------------	-----

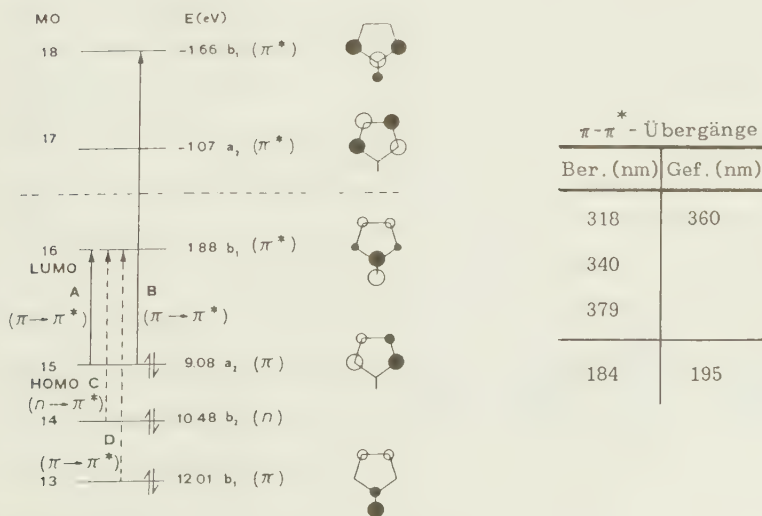
A. BISHERIGE KENNTNISSE

1. Einleitung

In der Natur aufgefundene neue Fünfringverbindungen, welche zum Teil bemerkenswerte physiologische Eigenschaften aufweisen [1], sowie der Wunsch, theoretisch interessante Systeme zugänglich zu machen [2], haben das Interesse an neuen Synthesestrategien für cyclopentanoide Verbindungen stimuliert. So ist neben den auch für die Fünfringsynthese nutzbaren klassischen Reaktionen (z.B. Dieckmann-Cyclisierung, Aldol-Kondensation, Friedel-Crafts-Acylierung) eine Reihe von neuen Konzepten entwickelt worden [3]. Als Beispiele erwähnt werden sollen hier - um die Fülle der verschiedenen Strategien aufzuzeigen aber ohne auf sie einzugehen - die direkte C₃-Annelierungsreaktion [4], die [2+2]-Cycloaddition mit anschließender Ringerweiterung [5], die α -Alkinoncyclisierung [6], die Schwefel-Extrusion [7], sowie die Cobalt(0)-vermittelte Cyclopentenonbildung (Khand-Reaktion [8]). Cyclopentadienone [9,10] waren wegen ihrer geringen Stabilität als Bausteine für die Synthesen substituierter Fünfringe bisher wenig attraktiv.

In einer Argonmatrix bei 10K ist Cyclopentadienon (a) beständig, dimerisiert aber sobald die Matrix weich wird. Es zeigt eine Carbonylschwingung bei 1724 cm^{-1} und einen für Cyclopentadienone typischen, langwelligen $\pi-\pi^*$ -Übergang bei 360 nm, sowie eine zweite intensive Bande im kurzwelligen Bereich (195 nm). Diese UV-Charakteristika stimmen mit berechneten Werten [14] und mit spektroskopischen Daten von stabilen (vgl. Abschnitt 2.2.) t-butylsubstituierten Derivaten überein (190-220 nm und 385-430 nm [15a]). Der geringe HOMO, LUMO-Abstand von a (Abb. 1) erklärt die hohe Reaktivität als Partner in Diels-Alder-Reaktionen. Letztere kommt ausser in den erwähnten charakteristischen UV-Absorptionen [15] auch in den elektrochemischen Daten [15a] zum Ausdruck. Cyclopentadienone haben nämlich ein aussergewöhnlich tiefliegendes LUMO; der Unterschied zwischen reduktivem und oxidativem Halbstufenpotential beträgt lediglich 2,8 - 3,2 V.

Abbildung 1: MO-Schema und UV-Absorptionen von Cyclopentadienon (a)



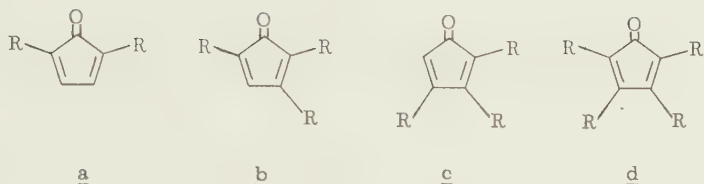
Wie das MO-Schema von a bereits zeigt, sollte die Carbonylgruppe das HOMO vor allem durch den induktiven Effekt beeinflussen, was durch PE-spektroskopische Studien an a [16] und t-Butylderivaten [17] gezeigt werden konnte. Die berechnete Ladungsverteilung im Cyclopentadienon-ringsystem [18] lässt für den Carbonylkohlenstoff die stärkste positive Ladung erwarten, gefolgt von den β - und schliesslich den α -C-Atomen, eine Abstufung, die sich in den ^{13}C -NMR-Spektren von Cyclopentadienonen widerspiegelt [19].

2.2. Stabile Cyclopentadienonderivate

Die starke Tendenz von Cyclopentadienonen zur Dimerisierung nach Diels-Alder kann durch den Einbau sterisch anspruchsvoller Substituenten, wie z.B. t-Butyl- [20], Trimethylsilyl- [21,22] und Phenylgruppen, oder durch stark elektronenziehende Substituenten wie z.B. Trichlor- und Trifluormethyl [9], unterdrückt werden, doch sind solche Derivate als Reagenzien mit Ausnahme der trimethylsilylsubstituierten Derivate in der organischen Synthese für allgemeine Zwecke unbrauchbar und darüber hinaus nur umständlich und in geringen Ausbeuten synthetisierbar. Als Beispiele solcher bei Raumtemperatur stabiler monomerer Cyclopentadienonderivate seien die Verbindungen a - d (Abb. 2) erwähnt, wobei den silylsubstituierten Derivaten aufgrund der potentiellen Substituierbarkeit der Silylgruppen das grösste synthetische Interesse zukommt.

Eine weitere, zusätzliche Möglichkeit der Stabilisierung liegt in der Anlage an Übergangsmetalle. So können stabile Cyclopentadienone durch Ligandverdrängung an einem Übergangsmetallatom (Schema 2, Weg A)

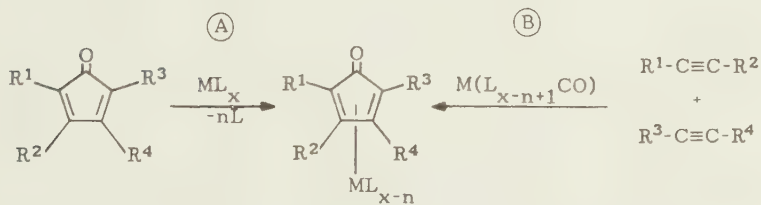
Abbildung 2



$R = \text{Si}(\text{CH}_3)_3; \text{C}(\text{CH}_3)_3; \text{C}_6\text{H}_5$ (b - d)

komplexiert werden. Aber sowohl instabile als auch stabile Cyclopentadienone lassen sich in komplexierter Form durch Übergangsmetall-vermittelte [2+2+2]-Cycloaddition¹⁾ zweier Alkine mit einem Kohlenmonoxidmolekül (Schema 2, Weg B) herstellen [23].

Schema 2



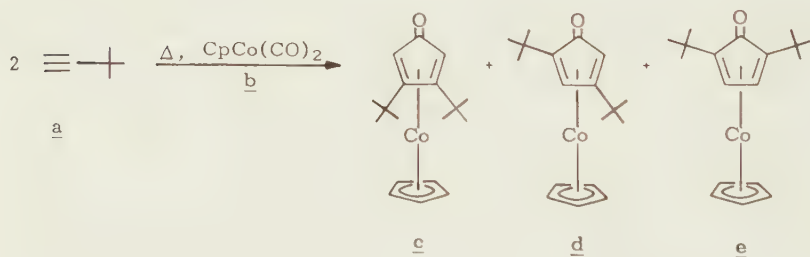
¹⁾ Nach [22] bezieht sich der Ausdruck "[2+2+2]-Cycloaddition" auf die Anzahl der an der Reaktion beteiligten Elektronen und nicht auf die Anzahl der beteiligten Reaktionszentren.

3. (η^4 -Cyclopentadienon)(η^5 -cyclopentadienyl)cobaltkomplexe

3.1. Synthesen von Cyclopentadienoncobaltkomplexen

Der «thermische Weg» zu Cyclopentadienonübergangsmetallkomplexen aus Alkinen und Kohlenmonoxid liefert nur mässige Ausbeuten und verläuft ohne nennenswerte Regioselektivität. Als repräsentatives Beispiel sei hier die thermische Umsetzung von t-Butylacetylen (a) mit Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt ($\text{CpCo}(\text{CO})_2$, b)²⁾ erwähnt [24] (Schema 3). Die

Schema 3

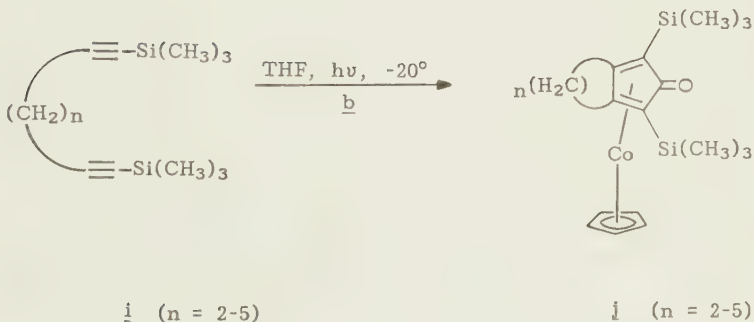
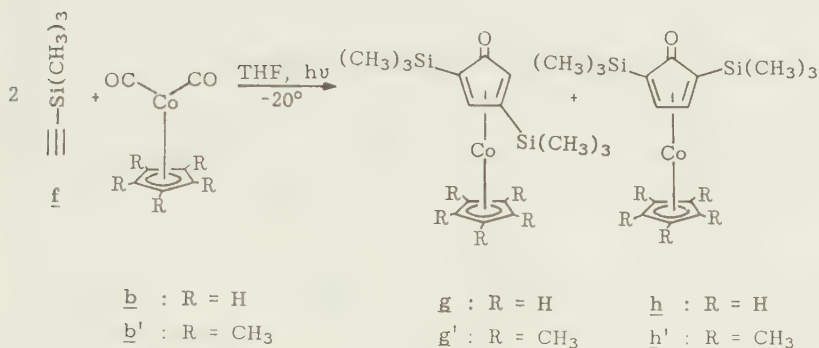


Gesamtausbeute lag bei 39% und das Verhältnis der Isomeren c, d und e betrug 1 : 4,6 : 4,9. Deshalb und wegen des Fehlens geeigneter Entmetallierungsmethoden haben diese «thermischen Wege» kaum Anwendung gefunden.

2) η^5 -Cyclopentadienyl = Cp

Schon 1959 [25] berichteten Wender et al. über exploratorische Versuche, CpCo(CO)_2 (b) und But-2-in oder Diphenylacetylen mit Sonnenlicht zu bestrahlen. Aber erst 1980 beschrieben Gesing, Tane und Vollhardt [22] erstmals einen chemo- und regioselektiven Zugang zu komplexierten Cyclo-

Schema 4



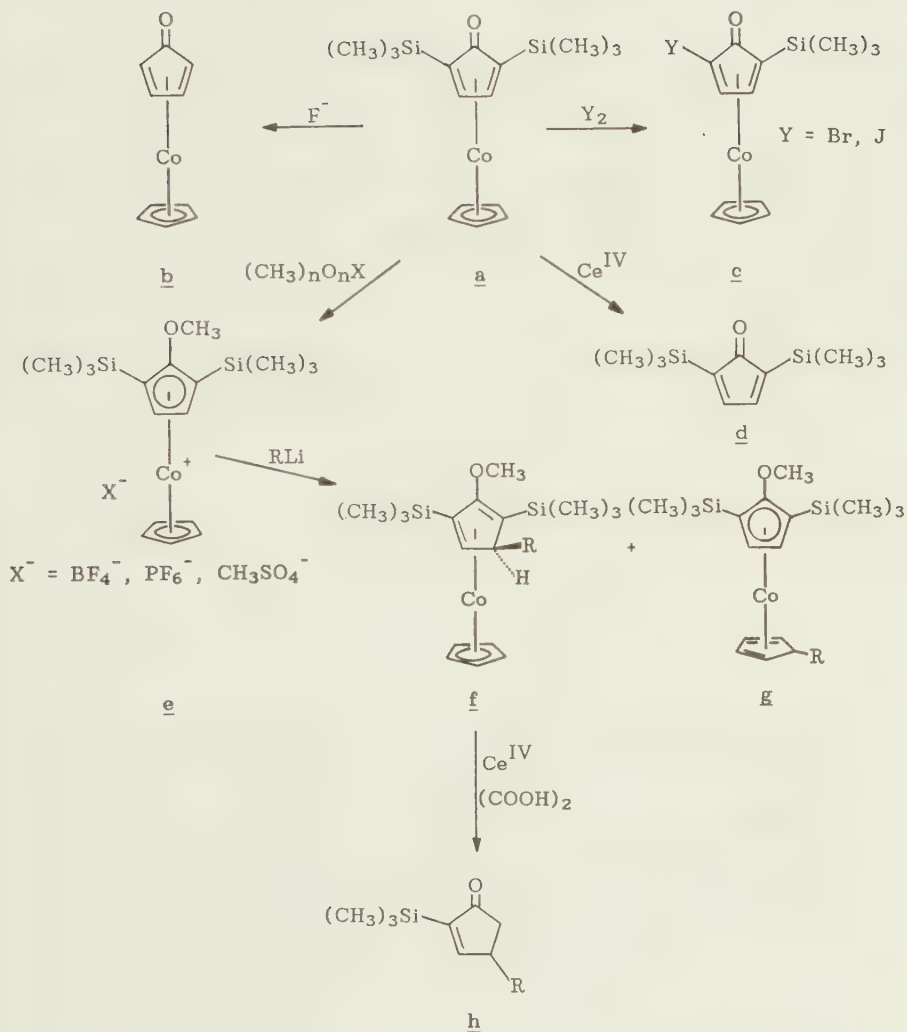
pentadienonen, nämlich die bei tiefen Temperaturen photochemisch induzierte Synthese von Bis(trimethylsilyl)cyclopentadienoncobaltkomplexen aus

Trimethylsilylacetylen (f) bzw. Disilyl- α,ω -Diinen i und b (Schema 4). Die zunächst mässigen Ausbeuten der anellierten Verbindungen konnten später in unserem Laboratorium für i ($n = 3,4$) auf $\geq 95\%$ und 76% ($n = 5$) gesteigert werden [26,27,28]. Von synthetischer Bedeutung könnte die Beobachtung sein, dass sich bei Verwendung des sterisch anspruchsvolleren Dicarbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)cobalts (b') das Produktverhältnis der regioisomeren Cyclopentadienonliganden in g und h von 1 : 3,7 zu 3,5 : 1 in g' und h' umkehrt [22]. Die Umsetzung disubstituierter Alkine ergab geringere Ausbeuten an Cyclopentadienonkomplexen [27,29]; mit Bis(trimethylsilyl)acetylen wurde kein Produkt erhalten [27].

3.2. Reaktionen an Cyclopentadienoncobaltkomplexen

Der 2,5-Bis(trimethylsilyl)cyclopentadienonkomplex a zeigte sich inert unter Reduktions- (KBH_4 , LiAlH_4) und Hydrierungsbedingungen [27] und auch gegenüber metallorganischen Verbindungen wie z.B. Grignard- und Cupratreagenzien [30]. Er war aber reaktiv (Schema 5) bei Protodesilylierung zu b [22], bei selektiver Monohalogenodesilylierung mit Brom und Jod zu c [26], bei milder oxidativer Entmetallierung zu dem stabilen 2,5-Bis(trimethylsilyl)derivat d [22,26], sowie bei der Überführung in das Cobalticeniumsalz e [30]. Letzteres ist so für einen nucleophilen Angriff aktiviert und ergibt nach anschliessender Entmetallierung die nach anderen Verfahren nur schwer zugänglichen 4-substituierten Cyclopentenone h. Bei der Umsetzung des Cobalticeniumsalzes e zeigte sich, dass die Grösse des Nucleophils für die Reaktion am Komplex entscheidend ist. So erfolgt der Angriff mit einem Lithiumacetylid bevorzugt am ursprünglichen Cyclopenta-

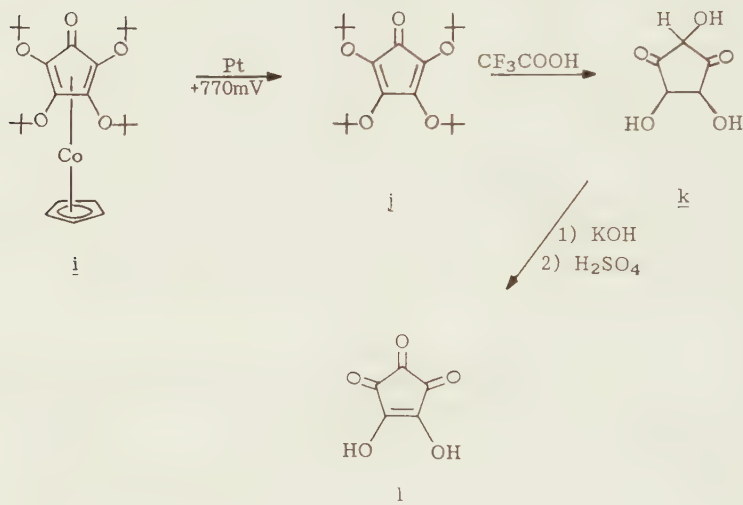
Schema 5



dienonring (vgl. Komplex f), während t-Butyllithium nur das am Cyclopentadienylring substituierte Produkt ergab (vgl. Komplex g). Kürzlich wurde

auch über die Verwendung des tetra-t-butoxysubstituierten Komplexes i in

Schema 6



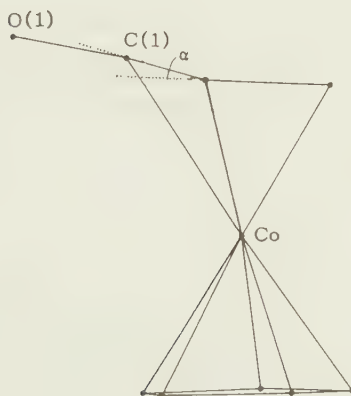
der Synthese von Hydrokrokonsäure k und Krokonsäure l berichtet ([31], Schema 6), bei der ausgehend von i elektrochemisch entmetalliert und anschliessend das Cyclopentadienon j mit Trifluoressigsäure behandelt wurde. Ausser diesen obengenannten Reaktionen sind an Cyclopentadienon-übergangsmetallkomplexen bisher keine Reaktionen durchgeführt worden.

3.3. Struktur und Bindungsverhältnisse von Cyclopentadienoncobalt-komplexen

3.3.1. Röntgenstrukturanalysen

Röntgenstrukturanalysen tetra- ([32], $R = CH_3, CF_3$) und 2,5-disubstituierter ([33], $R = Si(CH_3)_3$) Cyclopentadienonkomplexe zeigen, dass der Cyclopentadienonligand im Gegensatz zum Cyclopentadienylligand nicht ganz planar ist. Die Carbonylgruppe ist um den Winkel α zu der aus den vier übrigen Kohlenstoffatomen gebildeten Ebene vom Cobalt weggeneigt (Abb. 3). Die Grösse des Winkels hängt stark von der Natur der Substituenten R

Abbildung 3



ab (für das Tetrakis(trifluormethyl)derivat beträgt er $21,3^\circ$, für das Disilyl- $10,2^\circ$ und für das Tetramethylderivat 9°). Im Tetramethyl- und

Disilylderivat³⁾ sind die Längen der C(2)-C(3), C(3)-C(4) und C(4)-C(5) Bindungen (1,431 - 1,435 Å)⁴⁾ nahezu gleich und lassen auf eine starke Delokalisierung über diese vier Atome schliessen. Sie sind auch mit den Bindungslängen der total delokalisierten Cyclopentadienylliganden (1,41 - 1,43 Å) vergleichbar. Die C(1)-O(1) Bindung des Silylderivates ist, verglichen mit entsprechenden C-O-Bindungen gesättigter Ketone oder Ester (1,19 - 1,22 Å, [35]) oder eines Cyclopentenones (vgl. 1,203 Å für Prostaglandin A₁ [36]), verhältnismässig lang (1,249 Å). Die praktisch gleichen Abstände zum Metallatom (1,991 - 2,074 Å) bestätigen einen η^4 -Bindungstyp für den Cyclopentadienon- bzw. η^5 für den Cyclopentadienylliganden.

3.3.2. Extended Hückel MO-Rechnungen

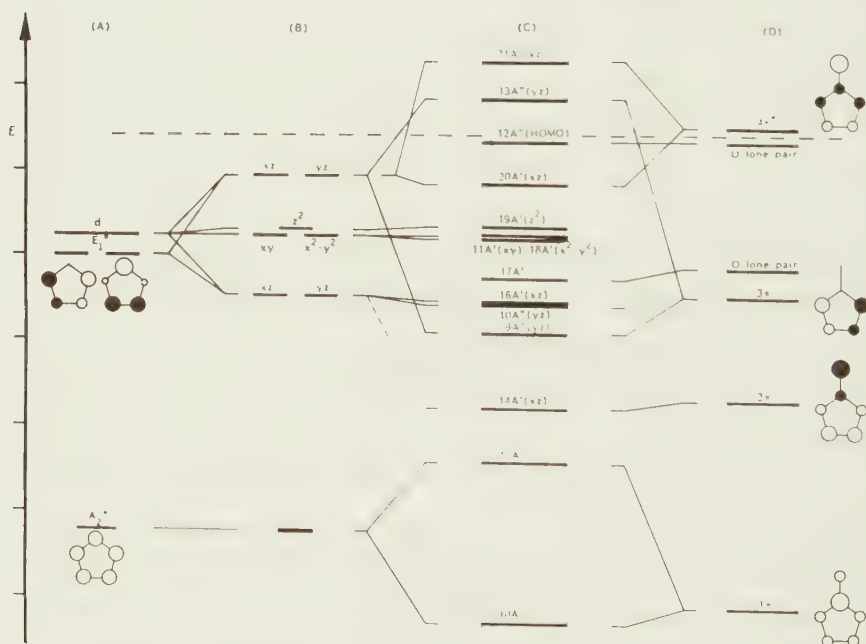
Unter Verwendung der idealisierten Röntgenstrukturdaten (C_s -Symmetrie) des Bis(trimethylsilyl)derivates sind in unserem Laboratorium extended Hückel-Rechnungen an einem einfacheren Modell, nämlich dem Cyclopentadienonstammverbindungs-cobaltkomplex, sowie am Cyclopentadienon (CpO)

³⁾ Die im Tetrakis(trifluor)derivat [32b] gefundenen Bindungsabstände sind weiter gestreut, jedoch nicht so weit, dass ein veränderter Bindungstyp zu postulieren wäre [34].

⁴⁾ Dies sind die Werte des Disilylderivates [33]. Das Tetramethylderivat erscheint nur in einer Kurzmitteilung, wo nicht alle Daten angegeben und weitere nicht erhältlich sind.

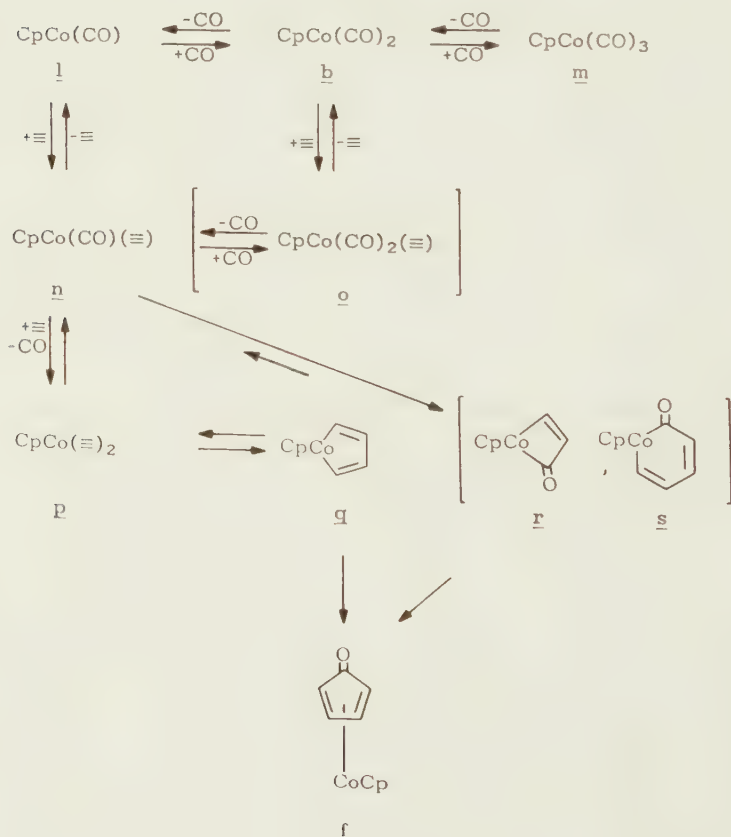
selbst und dem Cyclopentadienylcobalt-Fragment (CpCo) durchgeführt worden [33]. Die Rechnungen zeigen, dass die Bindungen zwischen den beiden Fragmenten durch diejenigen Grenzorbitale zustande kommen, welche in der Bindungsregion überlappen. Ein partielles MO-Diagramm, mit den CpO-Grenzorbitalen auf der einen und den Grenzorbitalen mit ausgeprägtem Metall-d-Charakter auf der anderen Seite, ist in Abbildung 4 dargestellt. Im CpO-Fragment sind die d-Orbitale in drei Gruppen aufgespalten, nämlich in die nichtbindenden d_{xy}^- , $d_{x^2-y^2}^-$ und d_{z^2} -Orbitale sowie die bindenden und antibindenden Kombinationen von d_{x^2} , d_{y^2} und d_{yz} mit den E'' π -Orbitalen von Cp^- . Die Bindung des Cyclopentadienons an das CpCo-Fragment beruht hauptsächlich auf der Wechselwirkung der Orbitale 3π und 4π des CpO mit den einfach besetzten antibindenden $d-E_1''$ -Grenzorbitalen. Dabei wird Ladungsdichte aus den Grenzorbitalen des CpO in die des CpCo-Fragments verschoben, wodurch die π -Überlappungspopulation von C(2)-C(3) und C(4)-C(5) reduziert und die antibindende Wechselwirkung von C(3)-C(4) erniedrigt wird. Zusätzlich werden Elektronen vom höchsten CpCo-Grenzorbital (antibindende $d_{y^2-E_1''}$ -Kombination) via Rückbindung in die vorher unbesetzten Orbitale 4π des CpO zurückgegeben («back-donation»). Die C(2)-C(3) und C(4)-C(5) π -Bindungsstärke wird somit unter gleichzeitiger Stärkung der C(3)-C(4)-Bindung geschwächt. Die alternierenden π -Bindungsstärken im CpO-Fragment werden durch die Komplexierung nach dem oben beschriebenen Mechanismus ausgeglichen. Die daraus resultierende ausgemittelte totale Bindungsstärke im CpO-Ring kommt in den bei der Röntgenstrukturanalyse bestimmten ausgeglichenen Bindungslängen zum Ausdruck. Die Wechselwirkungen der Grenzorbitale 3π und 4π des CpO mit dem CpCo-Fragment modifizieren diese Orbitale so sehr, dass die Diels-Alder-Reaktivität des Cyclopentadienons unterdrückt wird.

Abbildung 4: Partielles MO-Diagramm des Cobaltkomplexes der Cyclopentadienonstammverbindung. (A) Besetzte π -MOs des Cyclopentadienylanions einschliesslich der d-Niveaus des Metalls; (B) $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)$ besetzte MO-Fragmente [aus den Orbitalen von (A) konstruiert]; (C) partielles MO-Diagramm des Komplexes; (D) besetztes und erstes virtuelles π -MO einschliesslich der einsamen Elektronen des Sauerstoffes des Cyclopentadienonfragments.



Eine mechanistische Studie photolytisch oder thermisch induzierter Reaktionen von a mit b unter Bedingungen, welche die Bildung von Cyclopentadienon- f neben Cyclobutadienkomplexen e und von Benzolderivaten c begünstigen (vgl. Schema 7), identifizierte den 16-Elektronenkomplex l und den Monoalkincomplex n als Zwischenprodukte (Schema 8). Beide wurden

Schema 8

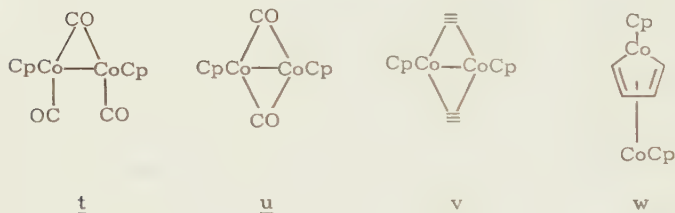


IR-spektroskopisch bei Phototieftemperaturversuchen nachgewiesen und n konnte bei Raumtemperatur mit überschüssigem Alkin zum Cyclopentadienonkomplex f umgesetzt werden [38]. Die Erzeugung von l setzt die primäre Dissoziation eines Kohlenmonoxidmoleküls aus b voraus. Mit diesem einleitenden Schritt stehen zwei interessante Beobachtungen in direktem Zusammenhang: 1) Unter Druck (CO oder N₂) wurde keine Reaktion beobachtet [28]. 2) Die Ausbeuten an Cyclopentadienonkomplexen waren höher bei tiefen Temperaturen (+10 bis -40°) [27].

Durch ein ungünstiges dissoziatives Gleichgewicht zwischen b und m, z.B. bei hohem Druck, scheint daher eine Kohlenmonoxidinhibierung zustande zu kommen. Dafür spricht auch, dass b mit ¹⁴C markiertem Kohlenmonoxid einen raschen Austausch via einen assoziativen Mechanismus eingeht [39]. Untersuchungen von Taylor et al. [40] lassen darüberhinaus den Schluss zu, dass die Photoreaktion von b in einer Kohlenmonoxidmatrix bei 12K unter Bildung von Tricarbonyl(cyclopentadienyl)cobalt (m) via einen assoziativen Weg verläuft, so dass Kohlenmonoxidinhibierung durch eine hohe Konzentration an m erklärt werden kann, welches keine freien Koordinationsstellen für Alkinmoleküle besitzt. Ein zusätzlicher alternativer assoziativer Weg (b → o → h) kann daher nicht ganz ausgeschlossen werden [41]. Die bevorzugte Cyclopentadienonbildung bei tiefen Temperaturen kann verschiedenen Faktoren zugeschrieben werden: 1) Die Erhöhung der Kohlenmonoxidkonzentration in Lösung bei tiefen Temperaturen kann ein Hinweis auf die Beteiligung eines assoziativen Schrittes von Kohlenmonoxid sein und sollte daher zwangsläufig Cobaltacyclopentadien q (via Verbindung p) als Intermediat nahelegen. 2) Bei tiefen Temperaturen könnte aber auch bevorzugt ein anderes mononucleares Zwischenprodukt gebildet werden (z.B. r oder s), welches dann nach Folgereaktion mit Kohlenmonoxid bzw.

Alkin zum Cyclopentadienonkomplex f führt, während bei höheren Temperaturen dieses Zwischenprodukt aus energetischen Gründen oder mangels Kohlenmonoxid nicht auftritt. Ferner bleibt unbeantwortet, ob z.T. isolierbare di-, tri- oder polynucleare Cluster, wie z.B. t - w ([38,42], Abb. 5), eine Rolle spielen.

Abbildung 5



4. ^{59}Co -Kernresonanzspektroskopie

Neben der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie, in vielen Gebieten der Chemie routinemässig eingesetzt, sind Untersuchungen metallorganischer Verbindungen in den letzten Jahren vermehrt auch mit Hilfe der Übergangsmetall-NMR-Spektroskopie durchgeführt worden [43]. Die oft geringe natürliche Isotopenhäufigkeit sowie die magnetischen Eigenschaften der Kerne verursachen dabei oft experimentelle Probleme bei der Detektion solcher Übergangsmetallresonanzen. In der Reihe der Übergangsmetalle nimmt Cobalt aus der Sicht des NMR-Spektroskopikers allerdings eine Sonderstellung ein. Die Gründe dafür sind: 1) Die hohe Empfindlichkeit des

^{59}Co -Kerns sowie die natürliche Häufigkeit des Isotops von 100% führen zu einer Rezeptivität, welche jene des ^{13}C -Kerns um einen Faktor 1570 übertrifft und somit annähernd jene des Protons erreicht. 2) Die Dispersion der chemischen Verschiebung von ^{59}Co beträgt mehr als 18000 ppm, was eine hohe Empfindlichkeit der Resonanzfrequenz auch auf kleinste Änderungen in der Umgebung des Metallzentrums erwarten lässt.

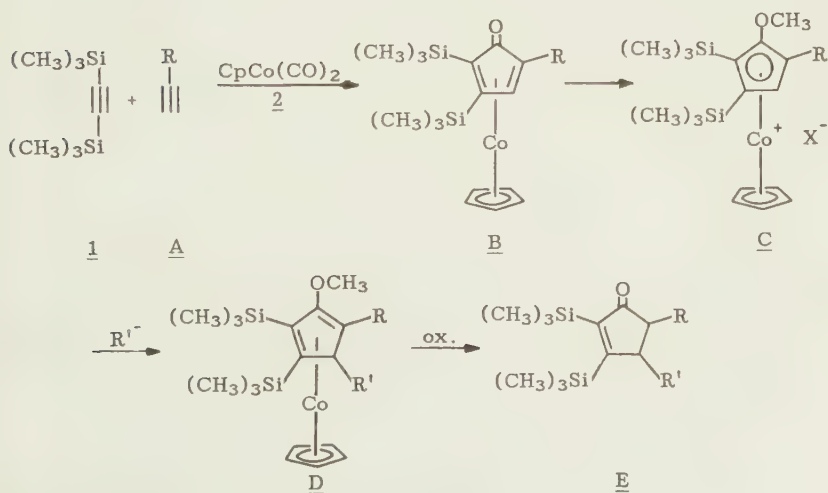
Trotz dieser Vorteile ist die Methode für die Aufnahme von hochaufgelösten NMR-Spektren nicht immer geeignet. Bedingt durch den Kernspin ($I = 7/2$) trägt ^{59}Co ein relativ hohes Quadrupolmoment von 0,404 Barn, was bei niedrigsymmetrischen oder hochmolekularen Verbindungen wegen des elektrischen Feldgradienten einerseits und der tiefen molekularen Reorientierungszeit andererseits zu sehr kurzen Relaxationszeiten T_Q ($\cong T_1, T_2$) und damit zu hohen, oft nicht mehr beobachtbaren Linienbreiten ($> \text{ca. } 30 \text{ kHz}$) führen kann [44]. Diesen Umständen ist es zuzuschreiben, dass sich ^{59}Co -Untersuchungen bisher vorwiegend auf klassische Koordinationsverbindungen hoher Symmetrie beschränkten. Trotzdem sind gerade in der letzten Zeit vermehrt auch Untersuchungen an metallorganischen Verbindungen vorgenommen worden [45]. Ein kürzlich publiziertes schönes Beispiel stammt von den Arbeitsgruppen von Bönnemann & von Philipsborn [46]: Sie zeigten, dass die chemische Verschiebung im ^{59}Co -NMR-Spektrum von CpCo -Dien-Komplexen mit ihrer Katalysatoraktivität korreliert werden kann, und dass somit eine Methode zur Verfügung steht, die aufwendige Aktivitätsmessungen hinfällig macht.

B. EIGENE ARBEITEN

1. Problemstellung

Wir setzten uns als Ziel, durch Cobalt-vermittelte [2+2]-Cycloaddition von Bis(trimethylsilyl)acetylen (1) und terminalen Alkinen A zu trisubstituierten Cyclopentadienonkomplexen vom Typ B zu gelangen (Schema 9).

Schema 9



Diese sollten dann nach Überführung in ihre Cobalticeniumsalze C mit Nucleophilen (R^{1-}) umgesetzt werden. Die danach oxidativ freigesetzten substituierten Cyclopentenone E würden eine Verwandtschaft zu Prostaglandinen aufweisen. Es sollten insbesondere die Trimethylsilyl- und die Carbonyl-Funktionalitäten in den Cyclopentadienonkomplexen nutzbar gemacht werden.

2. Die gemischte [2+2+2]-Cycloaddition⁵⁾ zu Cyclopentadienonkomplexen

Da Bis(trimethylsilyl)acetylen (Btmsa, 1) mit $CpCo(CO)_2$ (2) unter Photolysebedingungen nicht zum Tetrakis(trimethylsilyl)cyclopentadienoncobaltkomplex umgesetzt werden kann [27] (vgl. Teil A, Abschnitt 3.1.), bietet sich somit eine Möglichkeit an, durch Zugabe eines zweiten Alkinpartners⁶⁾ nach dem Zieglerischen-Verdünnungsprinzip [47] in einer gemischten Cycloaddition zu komplexierten, trisubstituierten Cyclopentadienonen zu gelangen. Alle bisher beschriebenen einstufigen Cycloadditionen zu Cyclo-

5) Als gemischte [2+2+2]-Cycloaddition oder gemischte Kupplung wird von uns die Cyclisierung dreier unterschiedlicher, ungesättigter Moleküle bezeichnet (zur [2+2+2]-Cycloaddition vgl. Teil A., Abschnitt 2.2.).

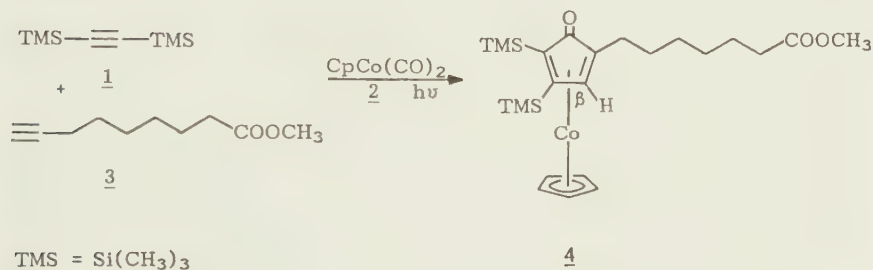
6) Die Synthese der in der gemischten Cycloaddition verwendeten Ausgangsmaterialien erfolgte nach bekannten und im Experimentellen Teil zitierten Literaturvorschriften.

pentadienonkomplexen gingen von zwei identischen Alkinen und Kohlenmonoxid aus.

2.1. Photolyse von Non-8-incarbonsäuremethylester (3)

Für die hier erstmals durchgeführte gemischte Kupplung verwendeten wir zunächst Bedingungen in Anlehnung an die für ungemischte Kupplungen entwickelten Standardbedingungen [27]: Eine 5%ige Tetrahydrofuranlösung von Btmsa (1) wurde unter langsamer Zugabe (Infusionspumpe) des

Schema 10



zweiten Alkinpartners 3 bestrahlt. Aus sterischen Gründen war die Bildung des Stereoisomeren mit der Alkylgruppe in α -Stellung als wahrscheinlicher erachtet worden [27,29]. Der gewünschte trisubstituierte Komplex 4 liess sich in 4% Ausbeute isolieren (Schema 10). Die Strukturzuordnung wurde anhand des ¹H-NMR-Spektrums getroffen: Neben den erwarteten Protonsignalen der drei Ringsubstituenten mit den sechs CH₂-, der OCH₃- und den sechs SiCH₃-Gruppen sowie des Cyclopentadienyls zeigte 4 für das β -Ringproton eine chemische Verschiebung von $\delta = 5,01$ ppm, wie es bei

anderen komplexierten Cyclopentadienonen⁷⁾ bekannt ist. Als weiteres Photolyseprodukt isolierten wir den Cyclobutadienkomplex 5 ($\leq 1\%$), der durch sein Massenspektrum und durch seine chemischen Verschiebungen im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum (vgl. [48]) charakterisiert wurde.

2.2. Optimierung der gemischten Cycloaddition

Da der gewünschte Komplex 4 unter Standardbedingungen mit 5% Btmsa in THF in nur 4% anfiel, wurden Optimierungsversuche mit Variation des Lösungsmittel/Btmsa-Verhältnisses, der Temperatur, der Kohlenmonoxidzugabe sowie der Reaktionszeiten ausgeführt. Die Ergebnisse der Optimierungsversuche sind in Tabelle 2 des Experimentellen Teils (Abschnitt 5.2.2.) zusammengefasst. Als Lösungsmittel wurden zunächst Tetrahydrofuran- und Pentangemische mit Btmsa (1) in verschiedenen Konzentrationen eingesetzt, wobei bis zu 12%ige Ausbeuten erzielt wurden. Erst der Verzicht auf ein zusätzliches Lösungsmittel, d.h. die Umsetzung in reinem Btmsa (1), mit permanentem Durchleiten von Kohlenmonoxid durch die Reaktionslösung, liess die Ausbeuten von 4 auf 39% und von 5 auf 11% steigen. Als weiteres Produkt wurde der symmetrisch 2,5-disubstituierte Diesterkomplex 6 (ungemischte $[2+2+2]$ -Cycloaddition) in Spuren isoliert. Da reines 1 bei 25° fest ist, musste bei einer Reaktionstemperatur von 30°

⁷⁾ Die β -Protonen komplexierter Cyclopentadienone zeigen eine chemische Verschiebung von $\delta = 4,8 - 5,4$ ppm, die α -Protonen aber von $3,9 - 4,4$ ppm [22].

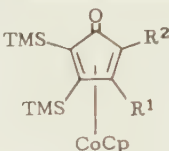
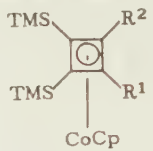
gearbeitet werden. Obwohl immer $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ (2) zurückgewonnen wurde, konnte die Ausbeute an 4 auch durch längere Reaktionszeiten nicht weiter erhöht werden. Da die Glasoberfläche des Lampenkühlmantels bei diesen Reaktionen meist stark verschmutzt wurde, vermuten wir als Grund für den unvollständigen Verbrauch des Edukts 2 eine im Verlauf der Reaktion immer geringer werdende Strahlungsintensität. Die Verwendung einer Umlauf-Bestrahlungsapparatur brachte keine Ausbeuteverbesserung. Das als Reagenz und Lösungsmittel verwendete überschüssige Btmsa (1) liess sich durch Vakuumtransfer und Destillation zurückgewinnen und konnte wiederverwendet werden.

2.3. Gemischte Cycloaddition durch Photolyse von weiteren Alkinen

Es wurden fünfzehn weitere Alkine in der gemischten $[2+2+2]$ -Cycloaddition mit Btmsa (1) eingesetzt. Die Edukte und die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst. In den meisten Fällen wurden die komplexierten, trisubstituierten Cyclopentadienone vom Typ B gebildet, allerdings nur in mässigen Ausbeuten. Als Nebenprodukt entstand in einigen Fällen der entsprechende Cyclobutadienkomplex C. Lediglich Propinal (14) und Trimethylsilylacetylen (22) lieferten keine isolierbaren Produkte. Dieser Befund mit 14 steht in Einklang mit früheren Beobachtungen [28]; das negative Resultat mit 22 könnte seinem hohen Dampfdruck zuzuschreiben sein.

Aus verschiedenen Gründen (vgl. Abschnitt 3.1. und 4.) haben wir auch push-pull-substituierte Acetylene, nämlich 33 und 36, unseren Reaktionsbedingungen ausgesetzt. Zur Hauptsache entstanden aber unlösliche rote Festkörper, welche NMR-spektroskopisch nicht vermessen werden konnten

Tabelle 1: Produkte^{a)} der Photoreaktion mit verschiedenen Alkinen

$R^1 \equiv R^2$			Edukt 2
<u>A</u>	<u>B</u> (%)	<u>C</u> (%)	(%)
$R^1 = H$ und:			
$R^2 = (CH_2)_6 COOCH_3$ (3)	4 (39)	5 (11)	(29)
$R^2 = (CH_2)_3 CH_3$ (7)	8 (36)	-	(26)
$R^2 = (CH_2)_2 OH$ (9)	10 (38)	11 (2)	-
$R^2 = CH_2 OH$ (12)	13 (18)	-	(17)
$R^2 = CHO$ (14)	-	-	(28)
$R^2 = COCH_3$ (15)	16 (35)	17 (22)	-
$R^2 = COOCH_3$ (18)	19 (28)	-	(16)
$R^2 = H$ (20)	21 (32)	-	(46)
$R^2 = Si(CH_3)_3$ (22)	-	-	(42)
$R^2 = CH_2 OSi(CH_3)_3$ (23)	13 (21) ($R^2 = CH_2 OH$)	-	(34)
$R^2 = CH_2 OCOCH_3$ (24) ^{b)}	25 (8) + 13 (4)	-	-
$R^2 = CH_2 OCOC_6H_5$ (28) ^{b)}	13 (2)	-	(30)
$R^2 = CH_2 OSi(t-C_4H_9)(CH_3)_2$ (31)	32 (40)	-	(21)
$R^1 = N(CH_3)_2$ und:			
$R^2 = COCH_3$ (33)	34 (2)	35 (10)	-
$R^2 = COOCH_3$ (36)	-	37 (5)	-

a) Die Ausbeuten sind auf eingesetztes **2** berechnet.

b) Die hier vorgefundenen weiteren Produkte werden in Abschnitt 2.4. beschrieben.

und deren Massenspektren nicht interpretierbar waren. Vermutlich handelt es sich hier um polymere Verbindungen von 33 und 36, ähnlich wie die schon von Neuenschwander et al. [49] beobachteten. Nur aus der Reaktion mit Dimethylaminobutanon (33) konnte der «semi-push-pull»-substituierte Cyclopentadienonkomplex 34 (2%) abgetrennt werden, wobei sich die Lage der push-pull-Substituenten aufgrund der spektroskopischen Daten nicht eindeutig bestimmen liess. In beiden Fällen wurden jedoch die entsprechenden Cyclobutadienkomplexe 35 (10%) und 37 (5%) isoliert.

Auch funktionalisierte terminale Alkine vom Typ A ($R^1 = H$) lieferten unter den oben genannten Reaktionsbedingungen vergleichbare Ausbeuten an Cyclopentadienonkomplexen wie 4. Ausnahmen waren lediglich die geschützten Propargylalkohole. So war das isolierte Produkt aus dem trimethylsilylgeschützten Propargylalkohol 23 der entsprechende hydroxymethylsubstituierte Cyclopentadienonkomplex 13 (21%), obwohl 23 sich im Kontrollexperiment als photostabil erwiesen hatte. Dass dieses Resultat der leichten Abspaltbarkeit der Trimethylsilylgruppe zuzuschreiben ist, zeigte sich darin, dass der daraufhin eingesetzte *t*-butyldimethylsilylgeschützte Alkohol 31 den erwarteten Cyclopentadienonkomplex 32 (40%) ergab (vgl. dazu Abschnitt 3.1.).

2.4. Photolyse von 3-Acetoxy-1-propin (24) und 3-Benzoyloxy-1-propin (28)

Bei der gemischten Photolyse mit 3-Acetoxy-1-propin (24) wurde nur wenig des erwarteten Cyclopentadienonkomplexes 25 (8%) und des deacetylierten Komplexes 13 (4%) erhalten. Hauptprodukte dieser Reaktion waren der Komplex 26 (65%) und sein Isomeres 27 (6%). Mit 3-Benzoyloxy-1-propin (28) wurden neben dem debenzoylierten Komplex 13 (2%) ebenfalls zwei unerwartete Produkte isoliert, nämlich der zu 26 analoge Komplex 29 (41%) und sein Isomeres 30 (13%). Die Strukturaufklärung der unerwarteten Verbindung 26 gelang erst durch eine Röntgenstrukturanalyse. Die so erhaltenen Daten veranlassten uns, auch von 29 eine Röntgenstrukturanalyse anfertigen zu lassen; auf beide soll im folgenden kurz eingegangen werden.

2.4.1. Röntgenstrukturanalyse von 26 und 29

Die Abbildungen 5 und 7 zeigen je eine räumliche, Abbildungen 6 und 8 eine stereoskopische Darstellung von 26 und 29. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind im Experimentellen Teil (Abschnitt 5.2.12.1. und 5.2.13.1.) aufgelistet.

Einige aus der Röntgenstrukturanalyse ersichtlichen Eigenheiten dieser Komplexe sollen hier diskutiert werden. Die Co-C(4)-Bindung ($1,909 \pm 0,004$ Å) ist in beiden Fällen signifikant kürzer als die entsprechenden Co-C(1) bis C(3)-Bindungen ($1,997 - 2,035$). Dies scheint eine Eigenschaft des mittleren Allenkohlenstoffatoms zu sein (vgl. Rh [23]) und soll den Unterschied der Hybridisierung der Orbitale der an das Metall gebundenen

Abbildung 5: Räumliche Darstellung von 26 mit Numerierung der Atome

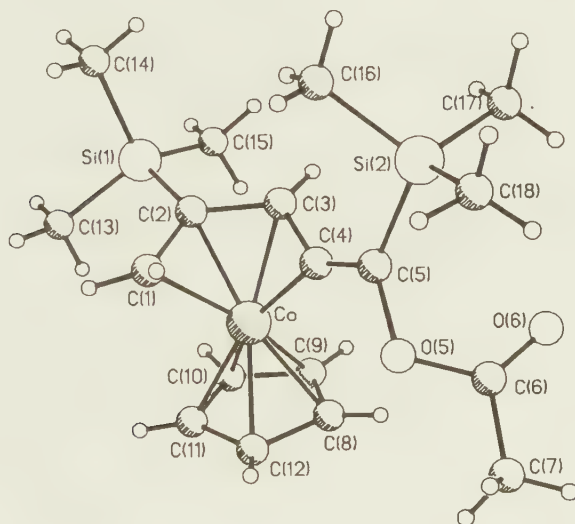
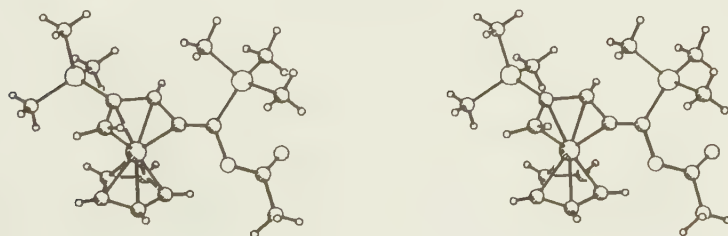


Abbildung 6: Stereoskopische Darstellung von 26



Kohlenstoffatome widerspiegeln. Auf der anderen Seite entspricht die Streuung der Bindungen von Co zu C(1) bis C(4) derjenigen, wie sie auch in Cyclopentadienonkomplexen als typischen η^4 -Dienliganden gefunden wird (vgl. Teil A., Abschnitt 3.3.). Für eine η^4 -Diennatur des Komplexes spre-

Abbildung 7: Räumliche Darstellung von 29 mit Numerierung der Atome

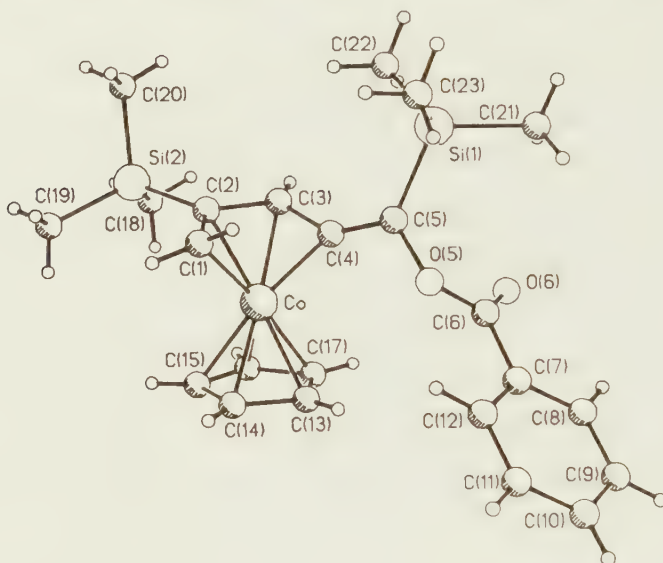
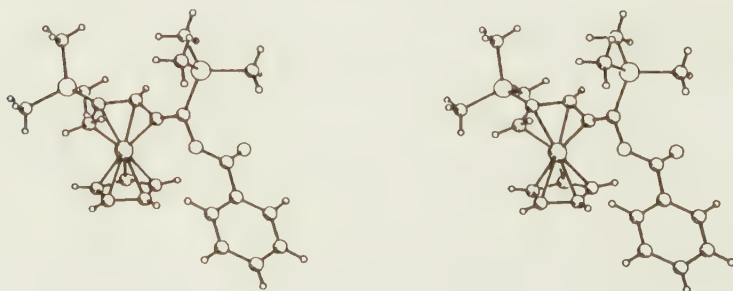


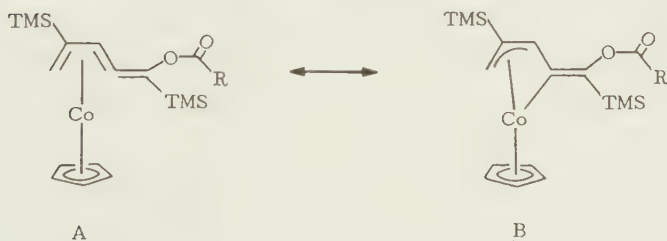
Abbildung 8: Stereoskopische Darstellung von 29



chen auch die nahezu gleichen Längen der Bindungen C(1)-C(2), C(2)-C(3) und C(3)-C(4) von $1,43 \pm 0,02$ Å.

Eine weitere Eigenschaft komplexierter Allenverbindungen ist die Verzer-
 rung der Linearität des mittleren Allenkohlenstoffatoms (bei Rhodium-
 komplexen beträgt dieser Winkel ca. 160° [50]). In den von uns unter-
 suchten Komplexen beträgt der Winkel C(3)-C(4)-C(5) $139,4^\circ$ für 26 bzw.
 $141,4^\circ$ für 29, so dass eine η^3 -Allyl- η^1 -C(4)-Natur des Komplexes nicht
 ganz ausgeschlossen werden kann. Die ^{13}C -NMR-chemischen Verschie-
 bungen der komplexierten Kohlenstoffatome ($\text{C}(1) = 37,2 \pm 0,2$, $\text{C}(2) =$
 $89,5 \pm 0,3$, $\text{C}(3) = 64,8 \pm 0,3$) lassen sich sowohl mit vergleichbaren
 η^4 -Dienkomplexen [51], als auch mit Cobalt-komplexierten Allylsystemen
 korrelieren [52a]. Das ^1H -NMR-Spektrum mit $\delta = 0,53$, $2,14$ und $4,63$ ppm
 für $\text{H}_{\text{exo}}\text{C}(1)$, $\text{H}_{\text{endo}}\text{C}(2)$ bzw. $\text{H}-\text{C}(3)$ entspricht eher den Werten, wie sie
 für komplexierte Allylsysteme gefunden wurden [52a,53]. Verbindungen mit

Abbildung 9



26: R = CH₃, 29: R = C₆H₅

η^3 -Allyl- η^1 -alkyl-Struktur wurden postuliert [52], solche mit η^3 -Allyl- η^1 -al-
 kenyl-Struktur sind aber in der Literatur bisher nicht beschrieben.
 Komplexierte Vinylallene sind nur von Mangan bekannt [54]. Aufgrund der
 röntgenstrukturanalytischen und NMR-spektroskopischen Daten nehmen wir
 an, dass es sich bei beiden Komplexen 26 und 29 um ein Hybrid der Reso-
 nanzformen A - B handelt (Abbildung 9).

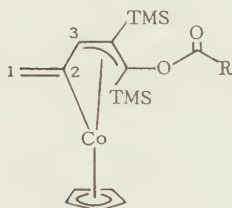
Unter typischen Bedingungen für einen nucleophilen Angriff an ein komplexiertes Allylsystem [55] erwies sich der Komplex 26 als inert; der Versuch der milden Protodesilylierung führte nicht zu identifizierbaren Produkten. Der auf diese Weise leicht herstellbare trisubstituierte Vinylallenligand von 26 und 29 könnte nach oxidativer Freisetzung (vgl. [54]) für Cycloadditionsreaktionen von Interesse sein [56].

2.4.2. Struktur von 27 und 30

Aufgrund der massenspektroskopischen und elementaranalytischen Daten besitzen die Komplexe 27 und 30 die gleiche Summenformel wie ihre entsprechenden Isomeren 26 ($C_{18}H_{29}O_2Si_2Co$, MG 392,54) und 29 ($C_{23}H_{31}O_2Si_2Co$, MG 454,61). Auch die massenspektrometrischen Fragmentierungswege der entsprechenden Isomerenpaare sind identisch und alle Verbindungen produzieren ein intensives Fragment bei $m/e = 121$. Dieses ungewöhnliche Fragment besitzt nach hochaufgelöstem Massenspektrum (Gef. 121,0471; Ber. 121,0473) die Zusammensetzung C_7H_9Si . Die H-Atome an den sp^2 -Kohlenstoffatomen (C(1) und C(3)) in den Komplexen 26 und 29 sind durch die Komplexierung im 1H -NMR-Spektrum hochfeldverschoben. Im Gegensatz dazu zeigen die Komplexe 27 und 30⁸⁾, dass das Methylidenkohlenstoffatom nicht mehr am Cobalt komplexiert sein kann, da für die an C(1) gebundenen Protonen die Hochfeldverschiebung insbesondere des

⁸⁾ Um die NMR-Spektren der isomeren Verbindungen besser vergleichen zu können, wurden die Liganden in 27 und 30 analog zu 26 und 29 nummeriert. Diese Numerierung entspricht nicht den IUPAC-Regeln.

Abbildung 10



27: R = CH₃

30: R = C₆H₅

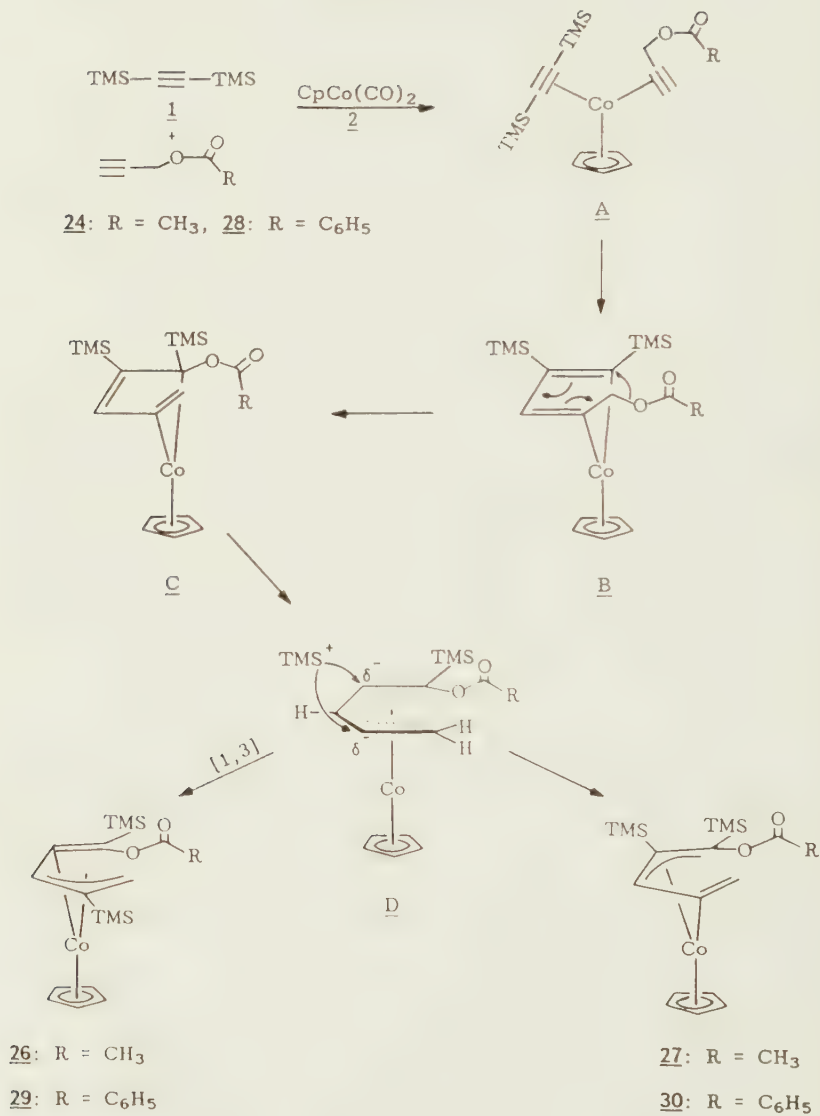
endo-Protons um 1,5 ppm [52], wie sie in 26 und 29 beobachtet wurde, ausbleibt. Das ¹³C-NMR-Spektrum zeigt die erwartete Resonanz ($\delta = 105,4 \pm 0,4$ ppm) für das Methylenkohlenstoffatom. Alle drei Protonen an C(1) und C(3) erscheinen im ¹H-NMR-Spektrum als Multiplette. Deshalb schlagen wir für die Isomeren 27 und 30 die in Abbildung 10 dargestellte Struktur (mit den Trimethylsilylsubstituenten in Stellung 4 und 5) vor.

2.5. Postulierter Mechanismus für die Bildung der Komplexe 26, 27, 29 und

30

Da Kontrollexperimente, nämlich das Bestrahlen von 3-Acetoxy-1-propin (24) oder Benzoyloxy-1-propin (28) in Btmsa (1) in Abwesenheit von CpCo(CO)₂ (2), keine Produkte produzierten, kann davon ausgegangen werden, dass die Bildung der Liganden in 26, 27, 29 und 30 in der Koordinationssphäre von CpCo abläuft. Ein möglicher Mechanismus, der die Bildung der Komplexe erklärt, wird in Schema 11 vorgeschlagen. Im ersten

Schema 11



Teil der Reaktion erfolgt - photochemisch induziert - die schrittweise Assoziation der beiden Alkine 1 und 24 bzw. 28 an das CpCo-Fragment zum Dialkinkomplex A (vgl. Teil A., Abschnitt 3.4.). Nach anschliessender oxidativer Addition unter Bildung des Cobaltacyclopentadiens B erfolgt die 1,5-Acetoxy-Wanderung zum Methylidencobaltacyclopenten C. Die treibende Kraft für die Bildung der Komplexe 27, 30 bzw. 26, 29 ist vermutlich das Bestreben, in die stabilen η^3 -Allyl- oder η^4 -Dienkomplexe überzugehen, wobei für die Trimethylsilylgruppe im Fall von 26, 29 ein 1,3-Shift angenommen werden muss, den wir via ein ionisches Zwischenprodukt D formulieren. Eine sterische Wechselwirkung des Trimethylsilylkations mit den Substituenten würde eine Bevorzugung der Komplexe 26 und 29 erklären. Die Bildung dieser in der gemischten Cycloaddition unerwarteten Produkte muss der hohen Abspaltungs- oder Wanderungstendenz der Estergruppe zugeschrieben werden; für Acetoxygruppen sind solche Abspaltungen bei Umsetzungen zu Allyl-Palladiumkomplexen bekannt [57].

3. Reaktionen an Cyclopentadienoncobaltkomplexen

Reaktionen an komplexierten Cyclopentadienonen wurden erstmals Ende der 70er Jahre durchgeführt und konzentrierten sich (vgl. Teil A., Abschnitt 3.2.) auf die Aktivierung und Reaktionen silylsubstituierter Derivate.

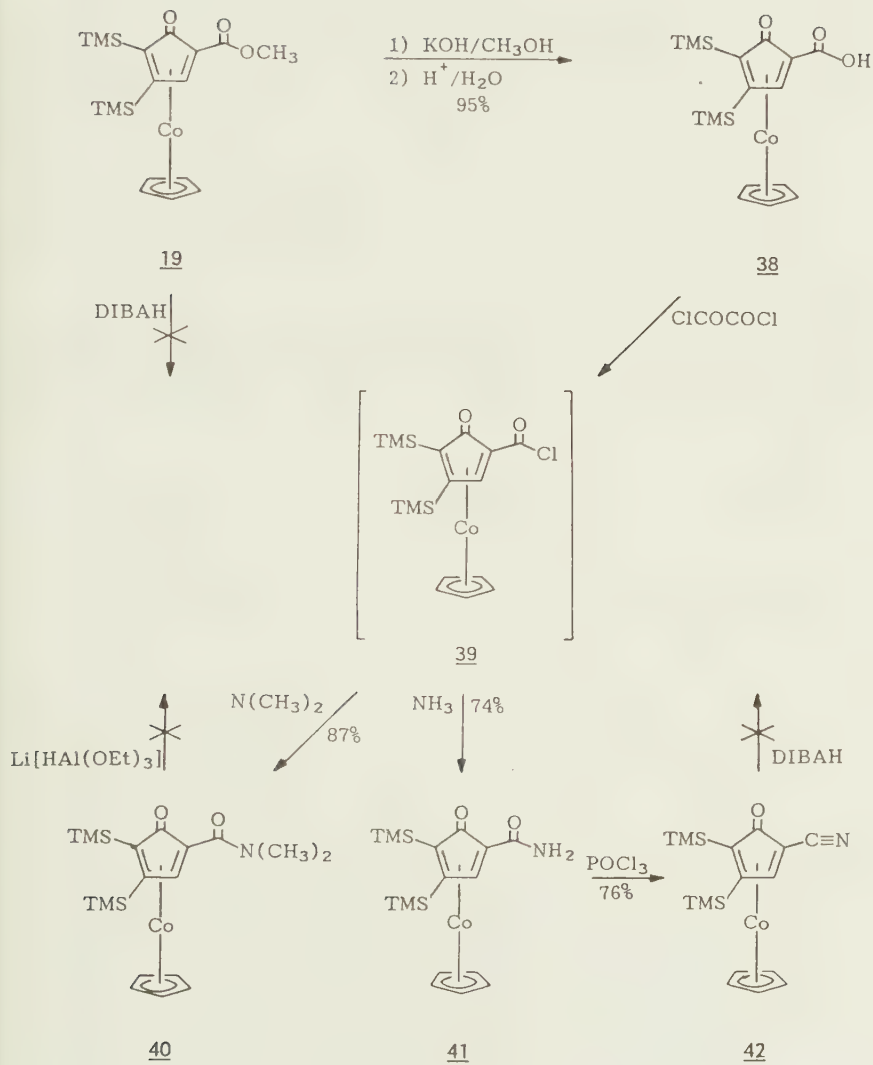
3.1. Reaktionen an weiteren Funktionalitäten

Die Synthese von Alkinen mit gewissen funktionellen Gruppen (z.B. Cyanoacetylen), welche als Edukte für unsere $[2+2+2]$ -Cycloaddition verwendet werden könnten, ist nicht unproblematisch. Wir suchten deshalb nach Methoden, die Substituenten an den von uns schon hergestellten komplexierten Cyclopentadienonen in andere Substituenten umzuwandeln. So wurden einige der in Tabelle 1 (Abschnitt 2.3.) gezeigten gemischten Photoprodukte zunächst einfachen Umfunktionalisierungen unterworfen.

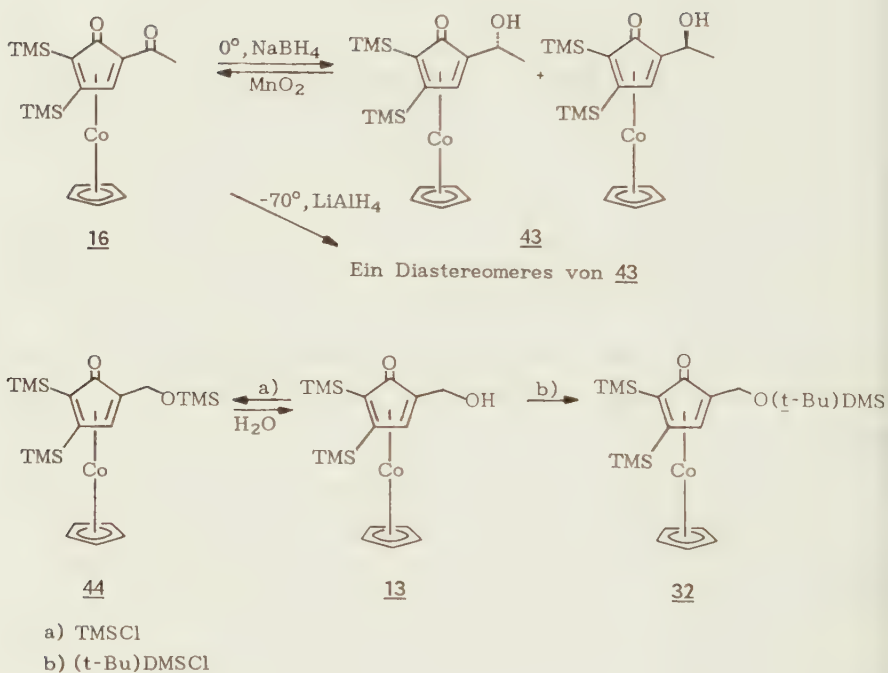
Die Säure 38 liess sich durch Verseifung des Esters 19 herstellen (95%, Schema 12). Der Vorteil der nachträglichen Funktionalisierung liegt hier auch noch darin, dass eine chromatographische Reinigung (wie nach der gemischten Photoreaktion meist notwendig) von 38 wegen der hohen Polarität nicht möglich wäre. Über das nicht isolierte Säurechlorid 39 wurde 38 direkt mit Ammoniak und Dimethylamin in die entsprechenden Amide 40 (87%) und 41 (74%) überführt. Dehydratisierung von 41 mit Phosphoroxychlorid ergab das Nitril 42 (76%). Der Ester 19, die Amide 40 und 41 und das Nitril 42 konnten mit komplexen Aluminiumhydriden nicht reduziert werden; sie wurden unverändert zurückgewonnen.

Das Keton 16 hingegen liess sich mit NaBH_4 bereits bei 0° reduzieren (Schema 13). Es entstand ein ($\approx 1 : 1$)-Gemisch der beiden diastereomeren Alkohole 43 (nach $^1\text{H-NMR}$); dies ist überraschend, da analoge Reaktionen an Acylbutadieneisenkomplexen diastereoselektiv verlaufen [58]. Erst die Umsetzung mit LiAlH_4 bei -70° ergab nur einen der beiden Alkohole und zwar denjenigen, der bei der Umkristallisation des diastereomeren Gemisches zuerst anfiel.

Schema 12



Schema 13



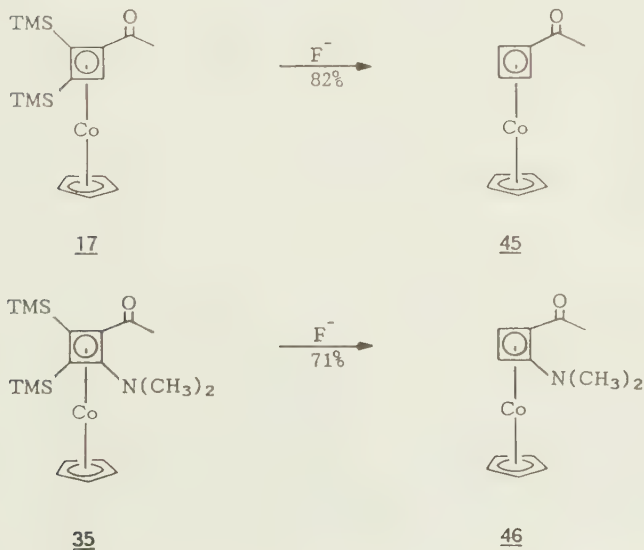
Für Oxidationen komplexierter Cyclopentadienone an der Seitenkette ist der Einsatz sehr milder Reagenzien erforderlich, da (siehe Teil A., Abschnitt 3.2.) schon Ce(IV) -, Cu(II) - und Fe(III) -Salze eine Dekomplexierung herbeiführen. Dies erklärt auch eine Serie nichtidentifizierbarer Produkte bei verschiedenen Oxidationsversuchen von **10** und **43**, z.B. nach Jones [59], mit Pyridiniumchlorochromat oder mit Kaliumdichromat. Unter Oxidationsbedingungen nach Swern [60], mit Oxalylchlorid, DMSO und Triethylamin wurden die Alkohole **10** und **43** nahezu vollständig zurückerhalten. Mit Mangandioxid gelang jedoch die Umsetzung des Alkohols **43** zum Keton **16**

(94%). Der Alkohol 13 kann als Trimethylsilylether 44 geschützt werden; dieser ist aber stark hydrolyseempfindlich, was auch die Isolierung des Alkohols 13 aus der gemischten Photoreaktion mit dem Propargyltrimethylsilylether 23 erklärt (vgl. Abschnitt 2.3.). Als stabiler erwies sich erwartungsgemäss [61] der *t*-Butyldimethylsilylether 32.

3.2. Protodesilylierungen

Nach den bekannten Methoden [62] der Protodesilylierungen an Cyclobutadien- und Cyclopentadienoncobaltkomplexen erhielten wir (Schema 14) sowohl das monosubstituierte Cyclobutadien 45 (82%) aus 17 als auch das

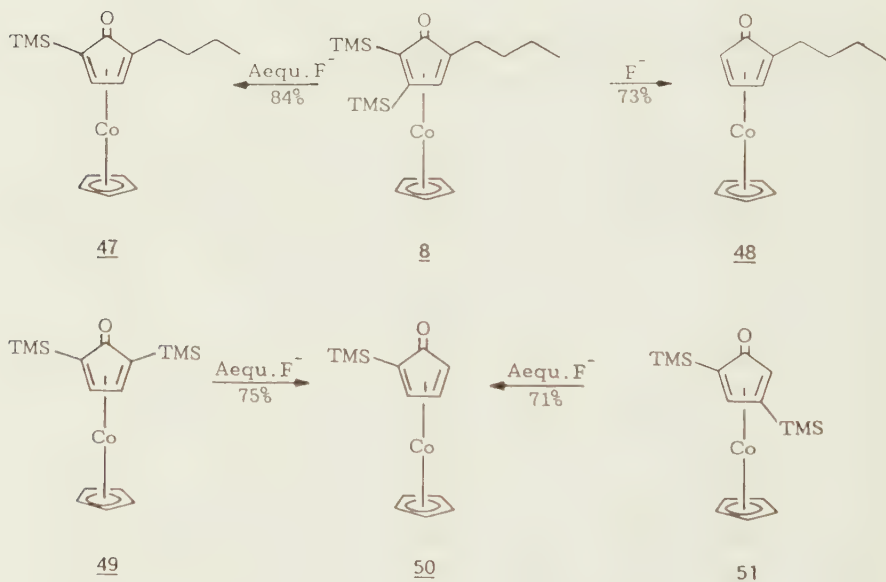
Schema 14



«semi-push-pull»-Derivat 46 (71%) aus 35. Ihre $^1\text{H-NMR}$ -Spektren mit den Singulettten für die Cyclobutadienringprotonen ($\delta = 4,3 - 3,4$ ppm) stehen in Einklang mit denen der bekannten Cyclobutadieneisenkomplexe [63].

Als Modellsubstanz für die gemischten Kupplungsprodukte wurde das

Schema 15

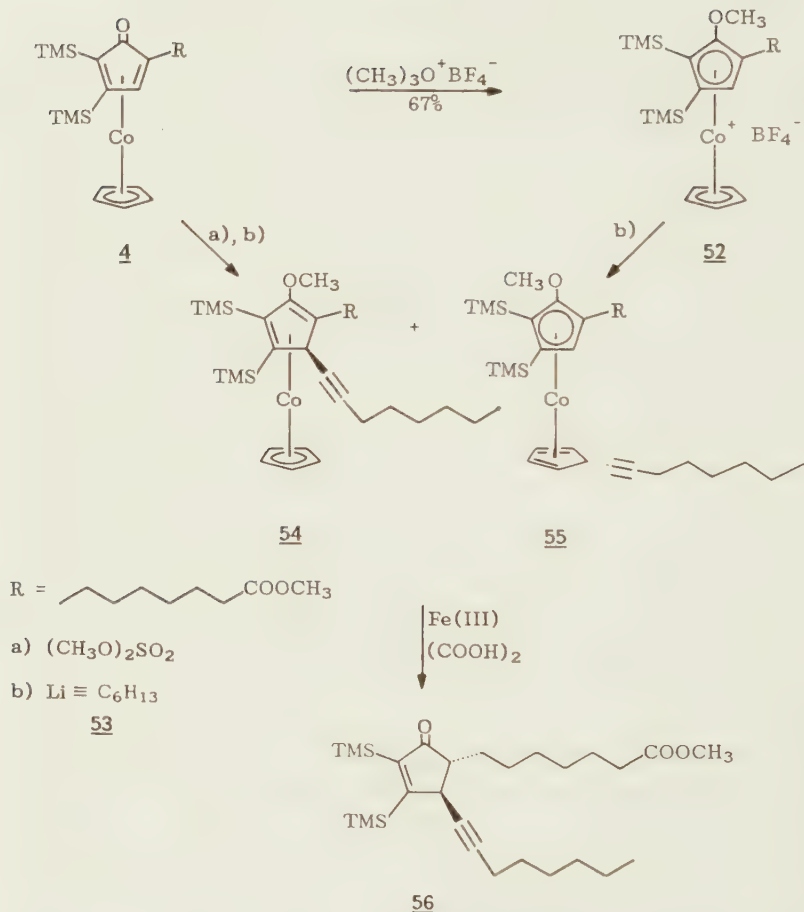


n-Butylderivat 8 zu 48 protodesilyliert (Schema 15). Die Umsetzung der 2,5- und 2,4-bis(trimethylsilyl)substituierten Cyclopentadienonkomplexe 49 und 51 [22,27] mit einem Äquivalent Tetra-*n*-butylammoniumfluorid führte selektiv zum 2-monosubstituierten 50. Die gleiche Selektivität konnte auch bei der Umsetzung von 8 zu 47 erzielt werden.

3.3. Synthese von Cyclopentenonen

Der durch die gemischte Cycloaddition erhaltene Cyclopentadienonkomplex 4 sollte nun als Relaisverbindung für weitere Umsetzungen zu prostaglandin-ähnlichen Systemen dienen. Für die Einführung der β -Seitenkette war daher zunächst eine Aktivierung des Cyclopentadienons für die nucleophile Substitution erforderlich (vgl. Teil A., Abschnitt 3.2.). Dies gelang durch Überführung von 4 mit Trimethyloxoniumtetrafluorborat in sein entsprechendes Methoxycobalticeniumsalz 52 (67%, Schema 16). Die Folgereaktion mit 1-Octinyllithium (53) als Nucleophil bei -70° führte zu einem 1,5 : 1-Gemisch (nach $^1\text{H-NMR}$) der beiden Cyclopentadienkomplexe 54 und 55 (52%), neben rückisoliertem Cyclopentadienonkomplex 4 (38%). Vergleichbare Ausbeuten und Verhältnisse wurden auch erhalten, wenn das Salz 52 nicht isoliert, sondern in einer Eintopfreaktion mit Dimethylsulfat generiert und anschliessend direkt mit 53 umgesetzt wurde. Der bevorzugte Angriff von 53 am durch Substituenteneinflüsse aktivierten Cyclopentadienylring, entgegen der statistischen Verteilung von 1 : 5, ist auf elektronische Faktoren zurückzuführen [30]. Da in der Regel bei Verwendung sterisch anspruchsvoller Nucleophile ein Angriff bevorzugt am unsubstituierten Cyclopentadienyl erfolgt (vgl. Teil A., Abschnitt 3.2.), ist zu erwarten, dass das Verhältnis der Produkte vom Typ 54 und 55 bei der Verwendung von sterisch anspruchsvolleren Nucleophilen als 53 sich zu Ungunsten von 54 verschiebt. Erhöhung der Reaktionstemperatur von -70 auf -35° und 0° führte zu niedrigeren Gesamtausbeuten und veränderte das Verhältnis der beiden gebildeten Komplexe nur geringfügig. Versuche, die konstitutionsisomeren Komplexe 54 und 55 chromatographisch zu trennen, gelangen - vermutlich wegen zu ähnlicher physikalischer Eigenschaften und/oder

Schema 16



mangelnder Stabilität - nicht. Die Strukturen der beiden Komplexe **54** und **55** konnten jedoch ^1H -NMR-spektroskopisch bestimmt werden. Der stereoselektive Angriff des Nucleophils exo zum Cobalt lässt sich aus der typischen chemischen Verschiebung des endo-Protons von $\delta = 2,89$ ppm [64,30] in **54** und dem Ausbleiben einer für exo-Protonen typischen C-H-Streckschwingung bei 2750 cm^{-1} [64,65] ableiten.

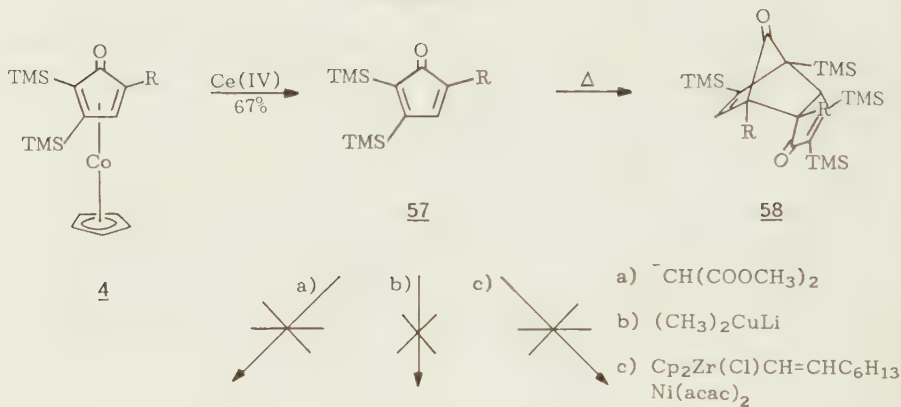
Wegen der Trennprobleme wurde versucht, durch Dekomplexierung des Gemisches direkt das als Ligand latent vorhandene Cyclopentenon in 54 zu erhalten. Bei Verwendung von Cerammoniumnitrat als Oxidationsmittel und Hydrolyse mit Oxalsäure in Pentan/Acetonitril konnte 56 in 10% erhalten werden. Eine Ausbeutesteigerung auf 54% gelang beim Ersatz des Cer(IV)salzes durch Eisen(III)chlorid. Da nur ein Produkt, nämlich 56, isoliert wurde und da der nucleophile Angriff am Cobalticeniumsalz ausschliesslich exo zum Cobalt erfolgte, wurde für 56 die trans-Konfiguration angenommen.

3.4. Dekomplexierung zu Cyclopentadienonen

Da die Umsetzung des aktivierten Komplexes 4 - sowohl betreffend der Selektivität als auch in bezug auf die erzielten Ausbeuten - unbefriedigend verlief, wurde versucht, das Cyclopentadienon aus dem Cobaltkomplex 4 freizusetzen, um daran Umsetzungen vornehmen zu können. Stabile Cyclopentadienone mit sterisch anspruchsvollen Substituenten sind zwar bekannt (vgl. Teil A., Abschnitt 2.2.), doch weiss man über ihre Reaktivität (z.B. 1,4-Addition) noch wenig.

Die Dekomplexierung mit Cerammoniumnitrat in Acetonitril/Pentan ergab das freie Cyclopentadienon 57 (67%, Schema 17). Verbindung 57 war in stark verdünnten Lösungen (10^{-4} molar) stabil und liess sich bei 0° auch in konzentrierteren Lösungen (10^{-2} molar) gut handhaben. Beim Stehenlassen ohne Lösungsmittel bei Raumtemperatur, dimerisierte es langsam und zwar ausschliesslich zu einem der vier möglichen dimeren endo-Addukte. Aus sterischen Überlegungen wurde dem Diels-Alder-Produkt die Struktur 58 zugeordnet.

Schema 17



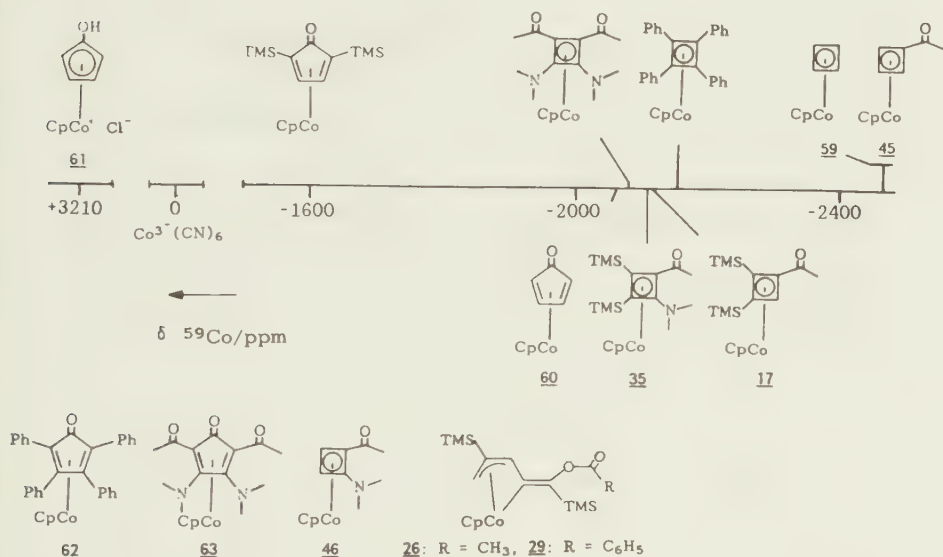
Bei exploratorischen Versuchen, das Cyclopentadienon **57** mit Nucleophilen umzusetzen, wurde immer nur das Dimere **58** isoliert.

4. ^{59}Co -Kernresonanzspektroskopie einiger Photolyseprodukte

Da wir durch unsere Synthesen über Cyclobutadien- und Cyclopentadienonkomplexe mit verschiedensten Substituenten verfügten, konnten wir uns mit den Einflüssen der Substituenten auf die chemische Verschiebung im ^{59}Co -NMR befassen. Die neun untersuchten Verbindungen sind auf der chemischen Verschiebungsskala von Abbildung 11 zusammengefasst (die unterhalb der Abbildung aufgeführten Verbindungen **26**, **29**, **46**, **62** und **63**

[66] konnten ^{59}Co -NMR-spektroskopisch nicht vermessen werden). Die Co-Resonanzen im Cyclobutadienstammverbindungskomplex 59 [67] und im Cyclopentadienonstammverbindungskomplex 60 liegen bei $\delta = -2445$ resp. -2100 ppm, bezogen auf Kaliumhexacyanocobaltat ($\delta = 0$). Es war zu erwarten, dass eine Substitution durch Acetyl- und Phenylgruppen eine Ver-

Abbildung 11: Chemische Verschiebung einiger Cobaltkomplexe im ^{59}Co -NMR



schiebung der Co-Resonanz nach tieferem Feld bewirken sollte [43]. Dies traf bei den von uns beobachteten Verbindungen nur bedingt zu. Der δ -Wert des Acetylcyclobutadienkomplexes 45 gleicht dem Literaturwert der Stammverbindung 59; beide chemischen Verschiebungen liegen bei -2445

ppm. Erst bei höher substituierten Cyclobutadienen ist ein entschirmender Effekt auf die Metallresonanz bemerkbar. Dabei fällt auf, dass Phenylgruppen eine kleinere Entschirmung bewirken als Acetyl- oder Trimethylsilylgruppen. In der beobachteten Reihe lässt sich allerdings nicht feststellen, ob diese Effekte ausschliesslich auf die "Akzeptor"-Eigenschaften der Substituenten zurückzuführen sind, oder ob auch geometrische, sterische oder Anisotropieeffekte eine Rolle spielen. Aus den Messungen geht hervor, dass auch in der Reihe der komplexierten Cyclobutadiene und Cyclopentadienone vom Metallzentrum "weit" entfernte strukturelle Änderungen die chemische Verschiebung des ^{59}Co -Atoms nachhaltig beeinflussen können. Am eindrucklichsten wird die Empfindlichkeit der ^{59}Co -Resonanz auf Änderungen in der Umgebung des Metallzentrums durch den Unterschied in den Resonanzen des Cyclopentadienonkomplexes 60 und seines Cobalticeniumsalzes 61 dokumentiert. Hier bewirkt die Änderung der Ladung vom formalen Cobalt(I) zum Cobalt(III) eine Verschiebung von ca. 5000 ppm.

5. Experimentelles

5.1. Allgemeines

Die im folgenden beschriebenen Methoden, Konventionen, Reinheitskriterien und Abkürzungen finden bei der Beschreibung der Experimente und der Wiedergabe analytischer und spektroskopischer Daten Anwendung.

5.1.1. Chromatographische Methoden

5.1.1.1. Analytische Dünnschichtchromatographie

Zur Verfolgung sämtlicher Reaktionen wurden DC-Kieselgel-Fertigfolien Polygram SIL N-HR/UV₂₅₄, 0,2 mm Kieselgel (DC A) und/oder DC-Aluminiumoxid-Fertigfolien Polygram ALOX N/UV₂₅₄ (DC B) der Firma Macherey-Nagel verwendet. Zur Erkennung der Zonen diente UV-Licht der Wellenlängen 254 und 366 nm. Die Anfärbung der Substanzen, falls nicht bereits selbst gefärbt, erfolgte durch Reaktion im Jodtopf und/oder durch Besprühen der Chromatogramme mit einer wässrigen Kaliumpermanganatlösung.

5.1.1.2. Säulenchromatographie

Als Trägermaterial wurden verwendet: a) Kieselgel der Firma Merck (Korngrösse: 0,063-0,2 mm) oder b) mit 4,5% Wasser desaktiviertes Aluminiumoxid der Firma Woelm (Alumina Woelm N, Akt. 1) oder Alfa (activated, neutral CAMAG, 95+%).

5.1.1.3. Präparative Niederdruck-Flüssigchromatographie

Geräte: "Lobar"-Fertigsäule der Firma Merck gekoppelt
mit einer Ismatec-Pumpe und Waters Associates
Differential-Refraktometer 401

Trägermaterial: Kieselgel LiChroprep Si 60, Korngrösse 40-63 μm

Säule: Lobar-Säule A, 240 $\times$ 11 mm,
Lobar-Säule B, 310 $\times$ 25 mm

Beschreibung: LOBAR-X (Laufmittel, Fluss in ml/Min.)

5.1.1.4. Analytische Gaschromatographie

Geräte: Hewlett-Packard 5880 A Gaschromatograph
mit Flammenionisationsdetektor

Säule: Kapillarsäule OV-1 (23 m $\times$ 0,3 mm)

Trägergas: Wasserstoff

Beschreibung: GC (OV-1)

5.1.2. Schmelzpunkte

Die Schmelzpunkte wurden auf einem Mettler-Schmelzpunkttisch FP-5/FP-2 mit Mikroskop bestimmt, sind unkorrigiert und auf ganze $^{\circ}\text{C}$ gerundet.

5.1.3. Spektroskopische Daten

5.1.3.1. Ultravioletspektren

Gerät: UVIKON 810

Beschreibung: UV (Lösungsmittel) : Wellenlänge der Maxima in nm/molare
Extinktion ϵ , evtl. Schulter (Sch.)

5.1.3.2. Infrarotspektren

Geräte: Perkin-Elmer 257 und Perkin-Elmer 21

Beschreibung: IR (Medium): Wellenzahl in cm^{-1} und Intensität

Abkürzungen: s = stark, m = mittel, w = schwach

5.1.3.3. ^1H -Kernresonanzspektren

Geräte: Varian FT-80A (80 MHz), Varian EM-390 (90 MHz),
Varian XL-200 (200 MHz) oder Bruker AM 400 (400 MHz)

Beschreibung: ^1H -NMR (Frequenz, Lösungsmittel): δ -Werte in ppm
(Tetramethylsilan = 0)/Multiplizität (Kopplungskonstante(n)
in Hz, aus dem Integral abgeleitete Protonenzahl H,
Interpretation)

Abkürzungen: s = Singlett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett,
qi = Quintett, m = Multiplett (angegeben als δ -Bereich)

5.1.3.4. ^{13}C -Kernresonanzspektren

Geräte: Varian FT-80A (20 MHz), Varian XL-100 (25,2 MHz), Varian XL-200 (50,3 MHz) oder Bruker AM 400 (100,6 MHz)

Beschreibung: ^{13}C -NMR (Frequenz, Lösungsmittel): δ -Werte in ppm (Tetramethylsilan = 0)/Multiplizität, falls aus "off-resonance"-Spektren bekannt, Interpretation dort wo möglich; DEPT-Spektren werden in Analogie dazu bezeichnet (CH_2 = up; CH, CH_3 = dn).

5.1.3.5. ^{59}Co -Kernresonanzspektren

Gerät: Bruker AM 400 (94,8 MHz)

Beschreibung: ^{59}Co -NMR (Frequenz, Lösungsmittel): δ -Werte in ppm (Kaliumhexacyanocobaltat = 0)

5.1.3.6. Massenspektren

Gerät: Varian MAT 711

Beschreibung: MS (eV): Masse des Ions m/e (Intensität des Ions in % des Basispiks, Interpretation); der dem Radikalion des Moleküls entsprechende Pik wird mit M^+ gekennzeichnet. Es werden nur die intensivsten Pike sowie jene mit plausibler Interpretation aufgeführt. Die Interpretationen sind rein hypothetischer Natur und stützen sich nicht auf hochaufgelöste Spektren.

5.1.3.7. Hochaufgelöste Massenspektren

Gerät: Varian MAT 711 in Verbindung mit dem Data-System
SS-100; MS gemessen bei 70 eV

Beschreibung: HRMS (Summenformel des hochaufgelösten Fragments)

5.1.4. Sonstige Angaben

Lösungsmittel und Reagenzien stammen von den Firmen Fluka AG, Merck AG, Aldrich Company und Farchan. Die Lösungsmittel und Laufmittel wurden alle destilliert oder wenn nötig nach konventionellen Verfahren absolutiert. Für säureempfindliche Substanzen wurde das verwendete CDCl_3 durch basisches Alox (Aktivität I) frisch gefiltert.

5.1.5. Abkürzungen

abs.	=	absolut
AcOEt	=	Ethylacetat
Btmsa	=	Bis(trimethylsilyl)acetylen
Cp	=	η^5 -Cyclopentadienyl
Et ₂ O	=	Diethylether
EtOH	=	Ethanol
HV	=	Hochvakuum
MeOH	=	Methanol
RT	=	Raumtemperatur

RV	= Rotationsverdampfer
Schmp.	= Schmelzpunkt
THF	= Tetrahydrofuran

5.1.6. Serviceleistungen

Elementaranalysen und IR-Spektren stammen aus dem Mikrolabor (Leitung H. Frohofer), die ^1H -, ^{13}C - und ^{59}Co -NMR-Spektren aus der Kernresonanzabteilung (Leitung: Prof. W. von Philipsborn), die Massenspektren aus dem Laboratorium für Massenspektrometrie (Leitung: Prof. M. Hesse) und die Röntgenstrukturanalyse aus dem Laboratorium für Röntgenstrukturanalytik (Leitung: Dr. R. Prewé) des Organisch-chemischen Instituts der Universität Zürich.

5.2. Photolyse von Alkinen mit Btmsa (1) und $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ (2)

5.2.1. Allgemeine Vorschrift

$\text{CpCo}(\text{CO})_2$ (2) [27,68] wurde in entgastem Btmsa (1) [69] gelöst und bei $+30^\circ$ in einer Photoapparatur (Abb. 12) unter ständigem Einleiten von Kohlenmonoxid mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe [Modell TQ 150 (Hanau)] bestrahlt, während das in 1 gelöste Alkin mit Hilfe einer Infusionspumpe zugegeben wurde. Nach beendeter Reaktionszeit wurde 1 mittels Vakuumtransfer entfernt und der Rückstand an Aluminiumoxid säulenchromatographisch getrennt. Unumgesetztes $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ (2) wurde mit Pentan eluiert, anschliessend wurde das Lösungsmittel abgedampft und die Menge an 2 bestimmt⁹⁾. Das durch den Vakuumtransfer erhaltene überschüssige Btmsa (1) liess sich durch Destillation an einer Fischer-Spaltrohrkolonne reinigen. In den einzelnen Versuchen (5.2.2. bis 5.2.16.) wurden die folgenden Mengen, Konzentrationen sowie Zugabe- und Reaktionszeiten verwendet:

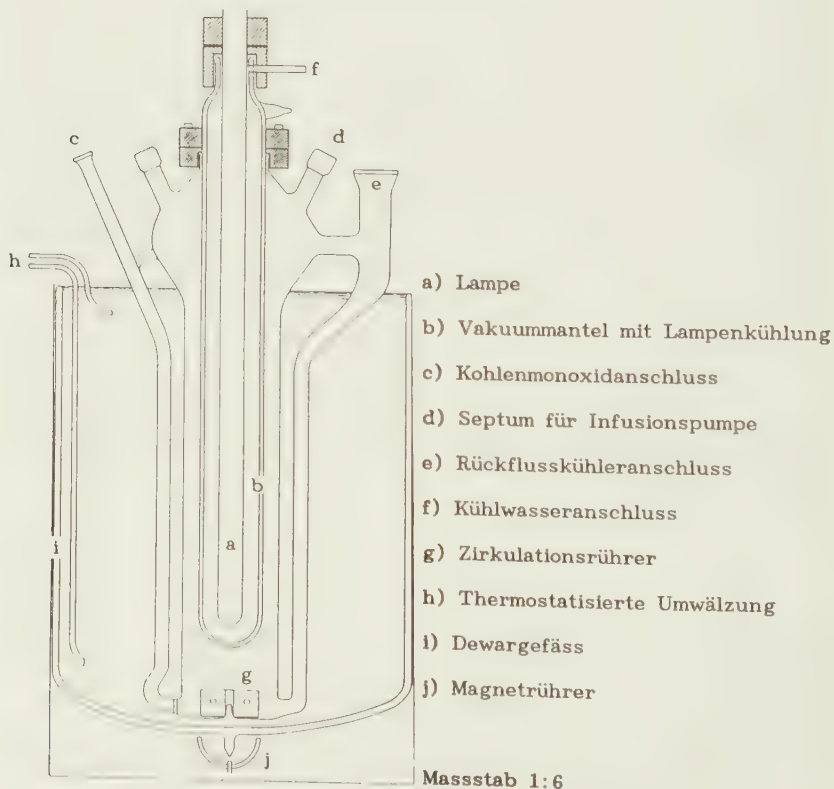
Variante A: 350 ml Btmsa (1); 0,5 ml (4,0 mmol) $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ (2); Bestrahlungszeit 15 h; Zugabezeit des in 1 gelösten Alkins (9,2 mmol)
6 h

9) Da 2 eine leicht sauerstoffempfindliche Verbindung ist, müsste zur Wiederverwendung vorgesehenes 2 unter Schutzgas aufgefangen werden.

Variante B: 350 ml Btmsa (1); 1,0 ml (8,0 mmol) $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ (2); Bestrahlungszeit 15 h; Zugabezeit des in 1 gelösten Alkins (8,0 mmol) 6 h

Variante C: 800 ml Btmsa (1); 1,3 ml (10,4 mmol) $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ (2); Bestrahlungszeit 20 h; Zugabezeit des in 1 gelösten Alkins (23,8 mmol) 10 h

Abbildung 12: Photoapparat für die Umsetzung von $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ (2) in Btmsa (1) mit verschiedenen Alkinen.



5.2.2. Photolyse von Non-8-incarbonsäuremethylester (3)

Der nach [70] hergestellte Non-8-incarbonsäuremethylester (3) (4 g, 23,8 mmol) wurde in ca. 16 ml Btmsa (1) gelöst und nach Vorschrift 5.2.1., Variante C umgesetzt.

Fraktion 1, eluiert mit Pentan, enthielt 550 mg (29%) $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ (2) als rotbraunes Oel, identifiziert durch DC B-Vergleich.

Fraktion 2, eluiert mit Pentan/ Et_2O (6:1), enthielt 530 mg (11%) [η^4 -1-(6-Methoxycarbonyl-1-hexyl)-2,3-bis(trimethylsilyl)cyclobutadien](η^5 -cyclopentadienyl)cobalt (5) als rotbraunes Oel. - IR (CHCl_3): 2960s, 1730s, 1247s, 1225m, 880s, 820s. - $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): 4,83 (s, 5H, Cp); 4,17 (s, 1H, H-C(4)); 3,68 (s, 3H, $\text{H}_3\text{-CO}$); 2,4 - 2,3 (m, 4H, $\text{H}_2\text{-C}(1')$ und $\text{H}_2\text{-C}(6')$); 2,0 - 1,2 (m, 8H, $\text{H}_2\text{-C}(2')$ - $\text{H}_2\text{-C}(5')$); 0,13 (s, 9H, $3\text{H}_3\text{C-Si}$); 0,07 (s, 9H, $3\text{H}_3\text{C-Si}$). - $^{13}\text{C-NMR}$ (100,6 MHz, CDCl_3): 174,0 (s, C=O); 92,8 (s, C(1)); 78,9 (d, 5C, Cp); 68,3 (d, C(4)); 66,7 (s, C-Si(CH_3)₃); 64,1 (s, C-Si(CH_3)₃); 51,3 (q, $\text{CH}_3\text{-O}$); 34,0 (t, C(6')); 30,1, 29,3, 29,2 und 29,0 (4t, C(2') - C(5')); 24,8 (t, C(1')); 0,6 (q, $3\text{CH}_3\text{-Si}$); 0,5 (q, $3\text{CH}_3\text{-Si}$). - MS (70 eV): 462 (100, M^+), 337 (15, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 124 (20, CpCo), 73 (60, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$).

$\text{C}_{23}\text{H}_{39}\text{O}_2\text{Si}_2\text{Co}$ (462,67) Ber. C: 59,71 H: 8,50

Gef. C: 59,92 H: 8,78

Fraktion 3, eluiert mit $\text{Et}_2\text{O}/\text{AcOEt}$ (1:1), enthielt 2,0 g (39%) [η^4 -2-(6-Methoxycarbonyl-1-hexyl)-4,5-bis(trimethylsilyl)cyclopentadienon]-(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt (4) als dunkelrotes Oel. - IR (CHCl_3): 2960s, 1730s, 1555s, 1250s, 865s, 822s. - $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): 5,01 (s, 1H, H-C(3)); 4,85 (s, 5H, Cp); 3,62 (s, 3H, $\text{H}_3\text{-CO}$); 2,3 - 2,2 (m, 4H, $\text{H}_2\text{-C}(1')$ und $\text{H}_2\text{-C}(6')$); 2,0 - 1,2 (m, 8H, $\text{H}_2\text{-C}(2')$ - $\text{H}_2\text{-C}(5')$); 0,30 (s,

9H, 3H₃-C-Si); 0,27 (s, 9H, 3H₃-C-Si). - ¹³C-NMR (100,6 MHz, CDCl₃): 174,1 (s, C=O); 170,0 (s, C(1)=O); 87,0 (s, C(4)); 83,9 (d, C(3)); 81,7 (s, C(5)); 81,1 (d, 5C, Cp); 71,0 (s, C(2)); 51,2 (q, CH₃-O); 34,0 (t, C(6')); 29,4, 28,8 und 28,7 (3t, C(2') - C(4')); 26,8 (t, C(5')); 24,8 (t, C(1')); 1,1 (q, 3CH₃-Si); 0,8 (q, 3CH₃-Si). - MS (70 eV): 490 (2, M⁺), 475 (1, M⁺-CH₃), 417 (4, M⁺-(CH₃)₃Si), 362 (11), 105 (11), 99 (12), 88 (40), 86 (99), 84 (94), 73 (30, (CH₃)₃Si), 49 (100).

C₂₄H₃₉O₃Si₂Co (490,71) Ber. C: 58,74 H: 8,01

Gef. C: 58,45 H: 8,03

Fraktion 4, eluiert mit AcOEt, enthielt 15 mg (< 1%) [η^4 -2,5-Bis(6-methoxycarbonyl-1-hexyl)cyclopentadienon](η^5 -cyclopentadienyl)cobalt (**6**) als dunkelrotes Oel. - IR (CHCl₃): 2940s, 2860m, 1735s, 1570s, 1440m. - ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): 4,84 (s, 5H, Cp); 4,80 (s, 2H, H-C(3) und H-C(4)); 3,66 (s, 6H, 2H₃-CO); 2,4 - 2,2 (m, 8H, H₂-C(1'), H₂-C(6') und H₂-C(1''), H₂-C(6'')); 2,0 - 1,2 (m, 16 H, H₂-C(2') - H₂-C(5') und H₂-C(2'') - H₂-C(5'')). - ¹³C-NMR (50,3 MHz, CDCl₃): 174,2 (s, 2C=O); 169,9 (C(1)=O); 84,3 (s, C(2) und C(5)); 81,7 (d, 5C, Cp); 71,5 (d, C(3) und C(4)); 51,4 (q, 2CH₃-O) 34,0 (t, C(6') und C(6'')); 29,3, 28,9 und 28,8 (3t, C(2') - C(4') und C(2'') - C(4'')); 26,3 (t, C(5') und C(5'')); 24,8 (t, C(1') und C(1'')). - MS (70 eV): 488 (7, M⁺), 457 (21), 422 (10), 415 (5, M⁺-(CH₃)₃Si), 373 (100), 363 (50), 259 (25), 124 (25, CpCo), 73 (33, (CH₃)₃Si), 59 (9, Co), 40 (20), 37 (15).

C₂₆H₃₇O₅Co (488,52) Ber. C: 63,93 H: 7,63

Gef. C: 63,71 H: 7,36

Die Ergebnisse im Rahmen einer Optimierung an 4 mit Variation des Lösungsmittel/Btmsa-Verhältnisses, der Temperatur, der Kohlenmonoxidzugabe und der Reaktionszeit sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2: Optimierung der Photoreaktion mit 3; konstante Bedingungen: Lösungsmittelmenge 350 ml; CpCo(CO)_2 (2) 4,0 mmol; Alkin 3 9,2 mmol; Zugabezeit des in 1 gelösten Alkins 6 h.

Nr.	Btmsa/Lösungsm.	Temp. [°C]	t [h]	CO-Zugabe	<u>4</u> [%]
1	30/70 Pentan	0°	15	nein	6
2	60/30 Pentan	0°	15	nein	9
3	5/95 THF	0°	15	nein	4
4	30/70 THF	0°	15	nein	9
5	60/40 THF	0°	15	nein	12
6	60/40 THF	0°	35	nein	11
7	30/70 THF	-20°	35	nein	8
8	60/40 THF	-20°	15	ja	7
9	100/0	30°	15	nein	14
10 ^{a)}	100/0	30°	15	ja	39
11	100/0	30°	30	ja	37

a) Die Aenderung der Alkinzugabezeiten auf 2 und 9 h für 3 sowie die Verwendung einer Umlauf-Bestrahlungsapparatur DEMA 13/61 führten zu keiner Ausbeuteverbesserung.

5.2.3. Photolyse von 1-Hexin (7)

1-Hexin (7) (0,75 g, 9,2 mmol) wurde in ca. 8 ml Btmsa (1) gelöst und nach Vorschrift 5.2.1., Variante A umgesetzt.

Fraktion 1, eluiert mit Pentan, enthielt 195 mg (26%) CpCo(CO)_2 (2) als rotbraunes Oel, identifiziert durch DC B-Vergleich.

Fraktion 2, eluiert mit AcOEt/EtOH (1:2), enthielt 582 mg (36%) [η^4 -2-n-Butyl-4,5-bis(trimethylsilyl)cyclopentadienon](η^5 -cyclopentadienyl)-cobalt (8) als dunkelrotes Oel. - IR (CHCl_3): 2960s, 2930m, 1555s, 1250s, 1110m, 860s, 820s. - $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): 5,05 (s, 1H, H-C(3)); 4,88 (s, 5H, Cp); 2,5 - 2,2 (m, 1H, H-C(1')); 2,1 - 1,8 (m, 1H, H-C(1')); 1,6 - 1,2 (m, 4H, $\text{H}_2\text{-C}(2')$ und $\text{H}_2\text{-C}(3')$); 0,91 (t, $^3J = 6$, 3H, $\text{H}_3\text{-C}(4')$); 0,34 (s, 9H, $3\text{H}_3\text{C-Si}$); 0,32 (s, 9H, $3\text{H}_3\text{C-Si}$). - $^{13}\text{C-NMR}$ (50,3 MHz, CDCl_3): 169,9 (C(1)=O); 87,5 (C(4)); 83,9 (up, C(3)); 81,5 (C(5)); 81,0 (up, 5C, Cp); 70,9 (C(2)); 31,1 (dn, C(1')); 26,4 (dn, C(2')); 22,9 (dn, C(3')); 13,8 (up, C(4')); 1,0 (up, $3\text{CH}_3\text{-Si}$), 0,8 (up, $3\text{CH}_3\text{-Si}$). - MS (70 eV): 404 (12, M^+), 389 (24, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 375 (13), 362 (100), 346 (35), 331 (66), 198 (10), 124 (18, CpCo), 73 (37, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$).

$\text{C}_{20}\text{H}_{33}\text{OSi}_2\text{Co}$	(404,59)	Ber. C: 59,37 H: 8,22
		Gef. C: 59,29 H: 8,06

5.2.4. Photolyse von 3-Butin-1-ol (9)

3-Butin-1-ol (9) (0,64 g, 9,2 mmol) wurde in ca. 8 ml Btmsa (1) gelöst und nach Vorschrift 5.2.1., Variante A umgesetzt.

Fraktion 1, eluiert mit Pentan, enthielt neben Spuren CpCo(CO)_2 (2), identifiziert durch DC B-Vergleich, nur Spuren von Verbindungen, welche nicht weiter untersucht wurden.

Fraktion 2, eluiert mit Et_2O , enthielt 34 mg (2%) [η^4 -1-(2-Hydroxyethyl)-2,3-bis(trimethylsilyl)cyclobutadien] (η^5 -cyclopentadienyl)cobalt (11) als rotgelbes Oel. - IR (CHCl_3): 3300w br., 2960s, 1247s, 880s, 820s. - $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, C_6D_6): 4,87 (s, 5H, Cp); 4,26 (s, 1H, H-C(4)); 3,6 - 3,3 (m, 2H, $\text{H}_2\text{-C}(2')$); 2,10 (t, $^3\text{J} = 6$, 2H, $\text{H}_2\text{-C}(1')$); 0,29 (s, 9H, $3\text{H}_3\text{C-Si}$); 0,23 (s, 9H, $3\text{H}_3\text{C-Si}$). - $^{13}\text{C-NMR}$ (50,3 MHz, C_6D_6): 88,8 (C(1)); 79,3 (d, 5C, Cp); 69,1 (up, C(4)); 67,3 und 64,8 (C(2) und C(3)); 62,2 (dn, C(2')); 33,8 (dn, C(1')); 0,7 (up, $3\text{CH}_3\text{-Si}$); 0,3 (up, $3\text{CH}_3\text{-Si}$). - MS (70 eV): 364 (93, M^+), 294 (74), 265 (20), 248 (30), 221 (19), 198 (14), 124 (51, CpCo), 73 (100, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$).

$\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{OSi}_2\text{Co}$ (364,53) Ber. C: 56,02 H: 8,02

Gef. C: 56,12 H: 7,93

Fraktion 3, eluiert mit AcOEt, enthielt nach DC B nur Spuren von Verbindungen, die nicht weiter untersucht wurden.

Fraktion 4, eluiert mit AcOEt/EtOH (10:1), enthielt 597 mg (38%) [η^4 -2-(2-Hydroxyethyl)-4,5-bis(trimethylsilyl)cyclopentadienon] (η^5 -cyclopentadienyl)cobalt (10) als dunkelrotes Oel, nach Umkristallisation aus Hexan/Aceton (10:1) rote Nadeln, Schmp. 147-148°. - IR (CHCl_3): 3400w br., 2960s, 1545s, 1250s, 1040m, 860s, 840s. - $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): 5,03 (s, 1H, H-C(3)); 5,00 (s, 5H, Cp); 3,96 und 3,82 (2ddd, $^2\text{J} = 15$, $^3\text{J} =$

4, 2H, H₂-C(2'))); 2,46 und 2,25 (2ddd, ²J = 15, ³J = 4, 2H, H₂-C(1'))); 0,36 (s, 9H, 3H₃C-Si); 0,32 (s, 9H, 3H₃C-Si). - ¹³C-NMR (50,3 MHz, CDCl₃): 169,4 (C(1)=O); 86,6 (C(4)); 85,5 (up, C(3)); 83,1 (C(5)); 81,2 (up, 5C, Cp); 71,9 (C(2)); 62,3 (dn, C(2')); 31,9 (dn, C(1')); 1,0 (up, 3CH₃-Si), 0,8 (up, 3CH₃-Si). - MS (70 eV): 392 (2, M⁺), 319 (28, M⁺-(CH₃)₃Si), 295 (34), 281 (46), 279 (31), 131 (34), 73 (100, (CH₃)₃Si), 59 (17, Co).

C ₁₈ H ₂₉ O ₂ Si ₂ Co	(392,54)	Ber. C: 55,08 H: 7,45
		Gef. C: 55,24 H: 7,50

5.2.5. Photolyse von Propargylalkohol (12)

Frisch destillierter Propargylalkohol (12) (1,3 g, 23,8 mmol) wurde in ca. 16 ml Btmsa (1) gelöst und nach Vorschrift 5.2.1., Variante C umgesetzt.

Fraktion 1, eluiert mit Pentan, enthielt 322 mg (17%) CpCo(CO)₂ (2) als rotbraunes Oel, identifiziert durch DC B-Vergleich.

Fraktion 2, eluiert mit Et₂O und **Fraktion 3**, eluiert mit AcOEt, enthielten nach DC B nur Spuren von Verbindungen, die nicht weiter untersucht wurden.

Fraktion 4, eluiert mit AcOEt/EtOH (4:1), enthielt 725 mg (18%) [η^4 -2-Hydroxymethyl-4,5-bis(trimethylsilyl)cyclopentadienon](η^5 -cyclopentadienyl)cobalt (13) als dunkelrotes Oel. - IR (CHCl₃): 3300w br., 2995m, 2960m, 1550s, 1250s, 1110m, 860s, 835s, 822s. - ¹H-NMR (200 MHz, C₆D₆): 4,71 (s, 1H, H-C(3)); 4,68 (s, 5H, Cp); 4,41 (d, ²J = 11, 1H, H-C(1')); 4,02 (d, ²J = 11, 1H, H-C(1')); 0,48 (s, 9H, 3H₃C-Si); 0,13 (s, 9H, 3H₃C-Si). - ¹³C-NMR (50,3 MHz, CDCl₃): 168,9 (s, C(1)=O); 85,8 (s,

C(4)); 82,7 (s, C(5)); 82,7 (d, C(3)); 81,1 (d, 5C, Cp); 72,6 (s, C(2)); 58,7 (t, C(1')); 1,1 (q, 3CH₃-Si), 0,9 (q, 3CH₃-Si). - MS (70 eV): 378 (14, M⁺), 363 (16, M⁺-CH₃), 360 (53), 345 (28), 305 (25), 389 (14), 124 (22, CpCo), 35 (10), 73 (100, (CH₃)₃Si).

C₁₇H₂₇O₂Si₂Co (378,51) Ber. C: 53,95 H: 7,19

Gef. C: 53,71 H: 6,98

5.2.6. Photolyse von Propinal (14)

Frisch destilliertes, nach [73] hergestelltes Propinal (14) (0,5 g, 9,2 mmol) wurde in ca. 8 ml Btmsa (1) gelöst und nach Vorschrift 5.2.1., Variante A umgesetzt.

Fraktion 1, eluiert mit Pentan, enthielt 210 mg (28%) CpCo(CO)₂ (2) als rotbraunes Öl, identifiziert durch DC B-Vergleich.

Die weiteren Fraktionen, eluiert mit Lösungsmitteln steigender Polarität, enthielten nach DC B nur Spuren von Verbindungen.

5.2.7. Photolyse von 3-Butin-2-on (15)

3-Butin-2-on (15) (0,63 g, 9,2 mmol) wurde in ca. 8 ml Btmsa (1) gelöst und nach Vorschrift 5.2.1., Variante A umgesetzt.

Fraktion 1, eluiert mit Pentan, enthielt neben Spuren CpCo(CO)₂ (2), identifiziert durch DC B-Vergleich, nur Spuren von Verbindungen, welche nicht weiter untersucht wurden.

Fraktion 2, eluiert mit Pentan, enthielt 162 mg (22%) [η^4 -1-Acetyl-2,3-bis(trimethylsilyl)cyclobutadien](η^5 -cyclopentadienyl)cobalt (**17**) als gelbrote kristalline Masse, nach Umkristallisation aus Hexan/Aceton (10:1) gelbe Nadeln, Schmp. 79-80°. - IR (CHCl₃): 3005w, 2960m, 2900w, 1650s, 1430m, 1350w, 1315w, 1250s, 1197s. - ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): 4,93 (s, 5H, Cp); 4,79 (s, 1H, H-C(4)); 2,01 (s, 3H, H₃C-CO); 0,23 (s, 9H, 3H₃C-Si); 0,12 (s, 9H, 3H₃C-Si). - ¹³C-NMR (50,3 MHz, C₆D₆): 199,1 (s, C=O); 79,9 (d, 5C, Cp); 72,5 (d, C(4)); 76,7, 72,5 und 71,6 (3s, C(1), C(2) und C(3)); 25,6 (q, CH₃-CO)); 0,9 (q, 3CH₃-Si); 0,6 (q, 3CH₃-Si). - ⁵⁹Co-NMR (94,8 MHz, CDCl₃): -2100. - MS (70 eV): 362 (100, M⁺), 347 (43), 294 (96), 264 (77), 222 (31), 196 (20), 182 (15), 124 (62, CpCo), 73 (74, (CH₃)₃Si).

C₁₇H₂₇OSi₂Co

(362,51)

Ber. C: 56,33 H: 7,51

Gef. C: 56,58 H: 7,53

Fraktion 3, eluiert mit Et₂O/AcOEt (1:1), enthielt 542 mg (35%) [η^4 -2-Acetyl-4,5-bis(trimethylsilyl)cyclopentadienon](η^5 -cyclopentadienyl)cobalt (**16**) als dunkelrotes Oel. - IR (CHCl₃): 3000m, 2960m, 1670s, 1590s, 1440m, 1250s, 1110m, 865s, 822s. - ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): 5,88 (s, 1H, H-C(3)); 4,98 (s, 5H, Cp); 2,65 (s, 3H, H₃-CO)); 0,35 (s, 9H, 3H₃-C-Si); 0,32 (s, 9H, 3H₃-C-Si). - ¹³C-NMR (50,3 MHz, CDCl₃): 201,7 (s, C=O); 169,7 (s, C(1)=O); 88,0 (s, C(4)); 84,5 (d, C(3)); 81,4 (d, 5C, Cp); 75,8 (s, C(5)); 29,6 (q, CH₃-CO)); 0,9 (q, 3CH₃-Si); 0,7 (q, 3CH₃-Si). - MS (70 eV): 390 (40, M⁺), 457 (17, M⁺-CH₃), 317 (100, M⁺-(CH₃)₃Si), 198 (10), 124 (23, CpCo), 73 (45, (CH₃)₃Si).

C₁₈H₂₇O₂Si₂Co

(390,52)

Ber. C: 55,36 H: 6,97

Gef. C: 55,39 H: 6,72

5.2.8. Photolyse von Propinsäuremethylester (18)

Propinsäuremethylester (18) (0,77 g, 9,2 mmol) wurde in ca. 8 ml Btmsa (1) gelöst und nach Vorschrift 5.2.1., Variante A umgesetzt.

Fraktion 1, eluiert mit Pentan, enthielt 120 mg (16%) $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ (2) als rotbraunes Oel, identifiziert durch DC B-Vergleich.

Fraktion 2, eluiert mit Et_2O , enthielt nach DC B Spuren von Verbindungen, die nicht weiter untersucht wurden.

Fraktion 3, eluiert mit EtOAc/EtOH (10:1), enthielt 451 mg (28%) [η^4 -2-Methoxycarbonyl-4,5-bis(trimethylsilyl)cyclopentadienon](η^5 -cyclopentadienyl)cobalt (19) als dunkelrotes Oel. - IR (CHCl_3): 2980s, 2950s, 1745s, 1700s, 1590s, 1450s, 1320s, 1250s, 1200s, 1120s, 1085s. - $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): 5,81 (s, 1H, H-C(3)); 5,02 (s, 5H, Cp); 3,84 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-O}$); 0,34 (s, 9H, $3\text{H}_3\text{C-Si}$); 0,33 (s, 9H, $3\text{H}_3\text{C-Si}$). - $^{13}\text{C-NMR}$ (50,3 MHz, CDCl_3): 168,9 (s, C=O); 168,4 (s, C=O); 87,0 (s, C(4)); 85,8 (d, C(3)); 81,6 (d, 5C, Cp); 75,4 (s, C(5)); 66,4 (s, C(2)); 52,1 (q, $\text{CH}_3\text{-O}$); 0,8 (q, $3\text{CH}_3\text{-Si}$); 0,5 (q, $3\text{CH}_3\text{-Si}$). - MS (70eV): 406 (3, M^+), 391 (100, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 346 (19), 333 (36), 124 (16, CpCo), 73 (40, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$), 45 (10).

$\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{O}_3\text{Si}_2\text{Co}$

(406,52)

Ber. C: 53,18 H: 6,69

Gef. C: 53,48 H: 6,79

5.2.9. Photolyse von Acetylen (20)

Acetylen (20) (0,5 l/h) wurde über eine Trockeneis/Aceton-Kühlfalle während 4 h eingeleitet und nach Vorschrift 5.2.1., Variante A umgesetzt.

Fraktion 1, eluiert mit Pentan, enthielt 345 mg (46%) $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ (2) als rotbraunes Öl, identifiziert durch DC B-Vergleich.

Fraktion 2, eluiert mit Et_2O und **Fraktion 3**, eluiert mit AcOEt , enthielten nach DC B nur Spuren von Verbindungen, die nicht weiter untersucht wurden.

Fraktion 4, eluiert mit AcOEt/EtOH (2:1), enthielt 446 mg (32%) [η^4 -2,3-Bis(trimethylsilyl)cyclopentadienon](η^5 -cyclopentadienyl)cobalt (21) als rote kristalline Masse, nach Umkristallisation aus Hexan/Aceton (6:1) rote Nadeln, Schmp. 127-128°C. - IR (CHCl_3): 2960s, 1570s, 1250s, 1125m, 890w, 850s, 822s. - $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): 5,15 (d, $^2J = 2,7$, 1H, H-C(4)); 5,01 (s, 5H, Cp); 4,52 (d, $^2J = 2,7$, 1H, H-C(5)); 0,33 (s, 9H, $3\text{H}_3\text{C-Si}$); 0,31 (s, 9H, $3\text{H}_3\text{C-Si}$). - $^{13}\text{C-NMR}$ (100,6 MHz, C_6D_6): 172,8 (s, C(1)=O); 85,3 (s, C(3)); 83,9 (d, C(4)); 81,2 (s, C(2)); 80,6 (d, 5C, Cp); 68,4 (d, C(5)); 1,0 (q, $3\text{CH}_3\text{-Si}$); 0,9 (q, $3\text{CH}_3\text{-Si}$). - MS (70 eV): 348 (10, M^+), 333 (18, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 275 (100, $\text{M}^+ - (\text{CH}_3)_3\text{Si}$), 124 (22, CpCo) 73 (43, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$), 59 (8, Co).

$\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{OSi}_2\text{Co}$	(348,48)	Ber. C: 55,15 H: 7,23
		Gef. C: 55,29 H: 7,40

5.2.10. Photolyse von Trimethylsilylacetylen (22)

Trimethylsilylacetylen (22) (0,90 g, 9,2 mmol) wurde in ca. 8 ml Btmsa (1) gelöst und nach Vorschrift 5.2.1., Variante A umgesetzt.

Fraktion 1, eluiert mit Pentan, enthielt 315 mg (42%) $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ (2) als rotbraunes Oel, identifiziert durch DC B-Vergleich.

Die weiteren Fraktionen, eluiert mit Lösungsmitteln steigender Polarität, enthielten nach DC B nur Spuren von Verbindungen.

5.2.11. Photolyse von 3-[(Trimethylsilyl)oxy]-1-propin (23)

Analog nach der in [71] beschriebenen Vorschrift hergestelltes 3-[(Trimethylsilyl)oxy]-1-propin (23) (1,2 g, 9,2 mmol) wurde in ca. 8 ml Btmsa (1) gelöst und nach Vorschrift 5.2.1., Variante A umgesetzt.

Fraktion 1, eluiert mit Pentan, enthielt 255 mg (34%) $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ (2) als rotbraunes Oel, identifiziert durch DC B-Vergleich.

Fraktion 2, eluiert mit Et_2O und Fraktion 3, eluiert mit AcOEt, enthielten nach DC B nur Spuren von Verbindungen, die nicht weiter untersucht wurden.

Fraktion 4, eluiert mit AcOEt/EtOH (2:1), enthielt 319 mg (21%) [η^4 -2-Hydroxymethyl-4,5-bis(trimethylsilyl)cyclopentadienon](η^5 -cyclopentadienyl)cobalt (13) als dunkelrotes Oel, identifiziert durch ^1H - und ^{13}C -NMR Vergleich mit dem Produkt 13 aus Experiment 5.2.5.

5.2.12. Photolyse von 3-Acetoxy-1-propin (24)

Das nach [61,72] hergestellte 3-Acetoxy-1-propin (24) (0,90 g, 9,2 mmol) wurde in ca. 8 ml Btmsa (1) gelöst und nach Vorschrift 5.2.1., Variante A umgesetzt.

Fraktion 1, eluiert mit Pentan, enthielt nur Spuren von Verbindungen, welche nicht weiter untersucht wurden.

Fraktion 2, eluiert mit Et₂O, enthielt 91 mg (6%) 2-5- η -[5-Acetoxy-4,5-Bis-(trimethylsilyl)penta-1,2,4-trien(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt¹⁰] (27 = 1-3- η -[1-Acetoxy-(1'- η -3-ethenylidenyl)-1,2-bis(trimethylsilyl)]allyl(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt) als rotes Oel. - IR (CHCl₃): 3010w, 2960m, 2900w, 1740s, 1370m, 1250s, 1020m, 880s, 840s, 810s. - ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): 5,17 (m, 1H, H_{exo}-C(1)); 5,02 (m, 1H, H_{endo}-C(1)); 4,86 (s, 5H, Cp); 4,07 (m, 1H, H-C(3)); 2,00 (s, 3H, H₃C-CO); 0,38 (s, 9H, 3H₃C-Si); -0,11 (s, 9H, 3H₃C-Si). - ¹³C-NMR (50,3 MHz, CDCl₃): 169,3 (C(2)); 168,1 (C=O); 105,1 (dn, C(1)); 94,7 (C(5)); 83,8 (up, 5C, Cp); 82,9 (C(4)); 58,1 (up, C(3)); 21,4 (up, CH₃-CO); 1,9 (up, 3CH₃-Si); 0,3 (up, 3CH₃-Si). - MS (70 eV): 392 (9, M⁺), 319 (20, M⁺-(CH₃)₃Si), 277 (16), 260 (17), 124 (10, CpCo), 121 (66), 73 (100, (CH₃)₃Si), 59 (2, Co), 45 (12).

C ₁₈ H ₂₉ O ₂ Si ₂ Co	(392,54)	Ber. C: 55,08 H: 7,45
		Gef. C: 55,14 H: 7,70

¹⁰) Diese den IUPAC-Regeln nicht entsprechende Numerierung wurde zur Beschreibung der Spektren verwendet (vgl. Abschnitt 2.4.2.).

Fraktion 3, eluiert mit Et₂O, enthielt 1,02 g (65%) 1-4-η-[5-Acetoxy-2,5-bis(trimethylsilyl)]penta-1,3,4-trien(η⁵-cyclopentadienyl)cobalt¹¹⁾ (**26**) = 1-3-η-[3-{2'-η-(1'-Acetoxy-1'-trimethylsilyl)ethylidenyl}(2-trimethylsilyl)]-allyl(η⁵-cyclopentadienyl)cobalt) als roten Festkörper. Durch Umkristallisation aus Aceton wurden rote Nadeln für die Röntgenstrukturanalyse (s. Abschnitt 5.2.12.1.) erhalten, Schmp. 119-120°. - IR (CHCl₃): 3005w, 2960m, 2900w, 1728s, 1370m, 1250s, 1030m, 1015m, 842s, 815s. - ¹H-NMR (200 MHz, C₆D₆): 4,78 (s, 5H, Cp); 4,63 (br. s, 1H, H-C(3)); 2,14 (br. d, ²J = 1,5, 1H, H_{exo}-C(1)); 2,00 (s, 3H, H₃C-CO); 0,53 (br. d, ²J = 1,5, 1H, H_{endo}-C(1)); 0,38 (s, 9H, 3H₃C-Si); -0,11 (s, 9H, 3H₃C-Si). - ¹³C-NMR (50,3 MHz, CDCl₃): 170,6 (C=O); 163,1 (C(4)); 148,9 (C(5)); 89,2 (C(2)); 83,8 (up, 5C, Cp); 64,5 (up, C(3)); 37,0 (dn, C(1)); 20,8 (up, CH₃-CO); -1,2 (up, 3CH₃-Si); -1,3 (up, 3CH₃-Si). - MS (70 eV): 392 (5, M⁺), 333 (12), 319 (11, M⁺-(CH₃)₃Si), 209 (14), 124 (11, CpCo), 121 (73), 73 (100, (CH₃)₃Si), 45 (12).

C₁₈H₂₉O₂Si₂Co (392,54) Ber. C: 55,08 H: 7,45

Gef. C: 55,16 H: 7,67

HRMS (Fragment C₇H₉Si) Ber. 121,0471 Gef. 121,0473

Fraktion 4, eluiert mit Et₂O/AcOEt (1:1), enthielt 134 mg (8%) [η⁴-2-Acetoxy-methyl-4,5-bis(trimethylsilyl)cyclopentadienon](η⁵-cyclopentadienyl)cobalt (**25**) als orangefarbenen Festkörper, nach Umkristallisation aus Aceton/Hexan (10:1) orangefarbene Nadeln, Schmp. 118-119°. - IR (CHCl₃): 2960m,

¹¹⁾ Die in den Spektren verwendete Numerierung entspricht diesem Namen und wurde auch bei der Röntgenstruktur verwendet.

1722s, 1575s, 1250s, 1120m, 1015m, 865s, 840s, 825s. - ^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3): 5,25 (s, 1H, H-C(3)); 4,96 (s, 5H, Cp); 4,76 (d, $^2J = 11$, 1H, H-C(1')); 4,68 (d, $^2J = 11$, 1H, H-C(1')); 2,07 (s, 3H, $\text{H}_3\text{C-CO}$); 0,32 (s, 9H, $3\text{H}_3\text{C-Si}$); 0,30 (s, 9H, $3\text{H}_3\text{C-Si}$). - ^{13}C -NMR (50,3 MHz, CDCl_3): 170,6 (C=O); 169,4 (C(1)=O); 83,9 (up, C(3)); 83,7 (C(4)); 80,9 (up, 5C, Cp); 78,4 (C(5)); 72,0 (C(2)); 58,7 (dn, C(1')); 20,6 (up, $\text{CH}_3\text{-CO}$); 0,8 (up, $3\text{CH}_3\text{-Si}$); 0,6 (up, $3\text{CH}_3\text{-Si}$). - MS (70 eV): 420 (5, M^+), 405 (8, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 360 (58), 347 (8, $\text{M}^+ - (\text{CH}_3)_3\text{Si}$), 345 (18), 289 (14), 221 (21), 183 (17), 133 (13), 124 (21, CpCo), 121 (28), 73 (100, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$), 59 (10, Co).

$\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{O}_3\text{Si}_2\text{Co}$ (420,55) Ber. C: 54,27 H: 6,95

Gef. C: 54,03 H: 6,96

Fraktion 5, eluiert mit AcOEt/EtOH (2:1), enthielt 61 mg (4%) [η^4 -2-Hydroxymethyl-4,5-bis(trimethylsilyl)cyclopentadienon](η^5 -cyclopentadienyl)cobalt (**13**) als dunkelrotes Öl, identifiziert durch DC B- und ^1H -NMR-Vergleich mit dem Produkt **13** aus Experiment 5.2.5.

5.2.12.1. Röntgenstrukturanalyse von **26**

Das Kristallsystem ist monoklin, Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{c}$, $a = 10,248$, $b = 19,136$ und $c = 10,912$ Å, $\beta = 99,46^\circ$, $V = 2111$ Å³, $Z = 4$. Die Messungen (inkl. Intensitätsmessungen) erfolgten auf einem NICOLET R3 Diffraktometer mit λ ($\text{MoK}\alpha$) = 0,71069 Å mit dem ω -Scan-Verfahren, $\text{MoK}\alpha$ -Stahlung (Graphit-Monochromator). Es wurden 3711 symmetrieunabhängige Reflexe von $0^\circ < 2\theta < 50^\circ$ gemessen. Die Struktur wurde mit der Schweratommethode gelöst (SHELXTL 5.1 [74]) unter Verwendung der Geblockten Least Squares Kaskadenverfeinerung mit ca. 100 Variablen pro Block. Alle 29 H-Atome

liessen sich mit Hilfe einer Differenz-Elektronendichteberechnung lokalisieren.

Strukturdaten:¹²⁾

Bindungslängen (Å)

Co-C(1)	2.031(3)	Co-C(2)	2.003(3)
Co-C(3)	1.997(3)	Co-C(4)	1.906(3)
Co-C(8)	2.029(3)	Co-C(9)	2.089(3)
Co-C(10)	2.109(4)	Co-C(11)	2.049(4)
Co-C(12)	2.024(4)	C(1)-C(2)	1.433(4)
C(2)-C(3)	1.430(4)	C(2)-Si(1)	1.875(3)
C(3)-C(4)	1.422(4)	C(4)-C(5)	1.321(4)
C(5)-O(5)	1.445(4)	C(5)-Si(2)	1.879(3)
O(5)-C(6)	1.345(3)	C(6)-O(6)	1.200(4)
C(6)-C(7)	1.485(5)	C(8)-C(9)	1.380(6)
C(8)-C(12)	1.417(6)	C(9)-C(10)	1.371(5)
C(10)-C(11)	1.393(6)	C(11)-C(12)	1.410(7)
Si(1)-C(13)	1.860(3)	Si(1)-C(14)	1.866(3)
Si(1)-C(15)	1.854(4)	Si(2)-C(16)	1.856(3)
Si(2)-C(17)	1.858(3)	Si(2)-C(18)	1.860(4)

¹²⁾ Weitere Daten sind bei Dr. R. Prewo erhältlich.

Bindungswinkel (°)

C(1)-Co-C(2)	41.6(1)	C(1)-Co-C(3)	72.5(1)
C(2)-Co-C(3)	41.9(1)	C(1)-Co-C(4)	82.4(1)
C(2)-Co-C(4)	76.0(1)	C(3)-Co-C(4)	42.6(1)
C(1)-Co-C(8)	152.6(1)	C(2)-Co-C(8)	165.2(1)
C(3)-Co-C(8)	126.4(1)	C(4)-Co-C(8)	99.2(1)
C(1)-Co-C(9)	158.2(1)	C(2)-Co-C(9)	130.9(1)
C(3)-Co-C(9)	115.6(1)	C(4)-Co-C(9)	117.7(1)
C(8)-Co-C(9)	39.1(2)	C(1)-Co-C(10)	120.6(1)
C(2)-Co-C(10)	113.1(1)	C(3)-Co-C(10)	129.5(1)
C(4)-Co-C(10)	154.7(1)	C(8)-Co-C(10)	65.8(1)
C(9)-Co-C(10)	38.1(1)	C(1)-Co-C(11)	100.4(1)
C(2)-Co-C(11)	122.1(1)	C(3)-Co-C(11)	161.3(2)
C(4)-Co-C(11)	155.4(2)	C(8)-Co-C(11)	67.2(1)
C(9)-Co-C(11)	65.3(2)	C(10)-Co-C(11)	39.1(2)
C(1)-Co-C(12)	113.9(1)	C(2)-Co-C(12)	153.6(2)
C(3)-Co-C(12)	158.2(2)	C(4)-Co-C(12)	116.0(2)
C(8)-Co-C(12)	40.9(2)	C(9)-Co-C(12)	66.7(2)
C(10)-Co-C(12)	66.9(2)	C(11)-Co-C(12)	40.5(2)
Co-C(1)-C(2)	68.1(1)	CO-C(2)-C(1)	70.2(2)
Co-C(2)-C(3)	68.9(2)	C(1)-C(2)-C(3)	112.7(3)
Co-C(2)-Si(1)	126.1(1)	C(1)-C(2)-Si(1)	123.7(2)
C(3)-C(2)-Si(1)	123.5(2)	CO-C(3)-C(2)	69.3(2)
Co-C(3)-C(4)	65.2(2)	C(2)-C(3)-C(4)	115.2(2)
Co-C(4)-C(3)	72.1(2)	Co-C(4)-C(5)	148.1(2)
C(3)-C(4)-C(5)	139.4(3)	C(4)-C(5)-O(5)	115.7(2)
C(4)-C(5)-Si(2)	123.7(2)	O(5)-C(5)-Si(2)	120.0(2)

C(5)-O(5)-C(6)	116.7(2)	O(5)-C(6)-O(6)	123.4(3)
O(5)-C(6)-C(7)	111.2(3)	O(6)-C(6)-C(7)	125.3(3)
Co-C(8)-C(9)	72.8(2)	Co-C(8)-C(12)	69.4(2)
C(9)-C(8)-C(12)	108.0(3)	Co-C(9)-C(8)	68.1(2)
Co-C(9)-C(10)	71.7(2)	C(8)-C(9)-C(10)	109.6(3)
Co-C(10)-C(9)	70.1(2)	Co-C(10)-C(11)	68.1(2)
C(9)-C(10)-C(11)	107.7(4)	Co-C(11)-C(10)	72.7(2)
Co-C(11)-C(12)	68.8(2)	C(10)-C(11)-C(12)	108.7(4)
Co-C(12)-C(8)	69.7(2)	Co-C(12)-C(11)	70.7(2)
C(8)-C(12)-C(11)	106.0(4)	C(2)-Si(1)-C(13)	109.4(2)
C(2)-Si(1)-C(14)	106.9(1)	C(13)-Si(1)-C(14)	109.2(2)
C(2)-Si(1)-C(15)	110.7(2)	C(13)-Si(1)-C(15)	110.2(2)
C(14)-Si(1)-C(15)	110.4(2)	C(5)-Si(2)-C(16)	106.4(1)
C(5)-Si(2)-C(17)	111.2(1)	C(16)-Si(2)-C(17)	109.5(2)
C(5)-Si(2)-C(18)	109.1(2)	C(16)-Si(2)-C(18)	109.4(2)
C(17)-Si(2)-C(18)	111.1(2)		

5.2.13. Photolyse von 3-Benzoyloxy-1-propin (28)

Das nach [61] hergestellte 3-Benzoyloxy-1-propin (28) (1,47 g, 9,2 mmol) wurde in ca. 8 ml Btmsa (1) gelöst und nach Vorschrift 5.2.1., Variante A umgesetzt.

Fraktion 1, eluiert mit Pentan, enthielt 225 mg (30%) $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ (2) als rotbraunes Oel, identifiziert durch DC B-Vergleich.

Fraktion 2, eluiert mit Pentan, enthielt nur Spuren von Verbindungen, welche nicht weiter untersucht wurden.

Fraktion 3, eluiert mit Pentan/Et₂O (10:1), enthielt 240 mg (13%) 2-5- η -[5-Benzoyloxy-4,5-Bis(trimethylsilyl)penta-1,2,4-trien(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt¹³] (**30** = 1-3- η -[1-Benzoyloxy-(1'- η -3-ethenylidenyl)-1,2-bis(trimethylsilyl)]allyl(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt) als rotes Öl. - IR (CHCl₃): 3002w, 2960m, 2900w, 1705s, 1450m, 1315s, 1270s, 1248s, 1070m, 1112s, 1035m, 955m, 885m, 860s, 840s, 710m. - ¹H-NMR (200 MHz, Aceton-d₆): 8,06 (m, 2H, 2H-C(3')), 7,60 (m, 3H, 2H-C(4') und H-C(5')); 5,22 (m, 1H, H_{exo}-C(1)); 5,13 (m, 1H, H_{endo}-C(1)); 4,91 (s, 5H, Cp); 4,17 (m, 1H, H-C(3)); 0,49 (s, 9H, 3H₃C-Si); -0,08 (s, 9H, 3H₃C-Si). - ¹³C-NMR (50,3 MHz, Aceton-d₆): 169,0 (C(2)); 167,6 (C=O); 133,5 (up, C(5')); 131,7 (C(2')); 129,8 (up, 2C(3')); 129,3 (up, 2C(4')); 105,8 (dn, C(1)); 94,2 (C(5)); 84,1 (up, 5C, Cp); 83,0 (C(4)); 58,8 (up, C(3)); 2,6 (up, 3CH₃-Si); 0,6 (up, 3CH₃-Si). - MS (70 eV): 454 (3, M⁺), 381 (13, M⁺-(CH₃)₃Si), 260 (13), 179 (10), 124 (18, CpCo), 121 (40), 105 (61, C₆H₅CO), 73 (100, (CH₃)₃Si), 59 (3, Co), 51 (16), 45 (28).

C₂₃H₃₁O₂Si₂Co (454,61) Ber. C: 60,77 H: 6,87

Gef. C: 60,90 H: 7,00

Fraktion 4, eluiert mit Pentan/Et₂O (10:1), enthielt 745 mg (41%) 1-4- η -[5-Benzoyloxy-2,5-bis(trimethylsilyl)]penta-1,3,4-trien(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt¹⁴] (**29** = 1-3- η -[3-{2'- η -(1'-Benzoyloxy-1'-trimethylsilyl)ethylydenyl}(2-trimethylsilyl)]allyl(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt) als roten Festkörper. Durch

¹³) Diese den IUPAC-Regeln nicht entsprechende Numerierung wurde zur Beschreibung der Spektren verwendet (vgl. Abschnitt 2.4.2.).

¹⁴) Die in den Spektren verwendete Numerierung entspricht diesem Namen.

Umkristallisation aus Et₂O/Hexan wurden rote Nadeln für die Röntgenstrukturanalyse (s. Abschnitt 5.2.13.1.) erhalten, Schmp. 118-119°. - IR (CHCl₃): 3005w, 2960m, 2900w, 1710s, 1450m, 1312m, 1275s, 1250s, 1110m, 1070m, 1035m, 840s br., 810m, 710m. - ¹H-NMR (200 MHz, Aceton-d₆): 8,25 (m, 2H, 2H-C(3')); 7,65 (m, 3H, 2H-C(4') und H-C(5')); 4,92 (s, 5H, Cp); 4,77 (br. s, 1H, H-C(3)); 2,26 (br. d, ²J = 1,5, 1H, H_{exo}-C(1)); 0,29 (s, 9H, 3H₃C-Si); 0,24 (br. d, ²J = 1,5, 1H, H_{endo}-C(1)); -0,01 (s, 9H, 3H₃C-Si). - ¹³C-NMR (50,3 MHz, Aceton-d₆): 166,5 (C=O); 164,8 (C(4)); 148,9 (C(5)); 133,7 (up, C(5')); 131,8 (C(2')), 130,3 (up, 2C(3')); 129,6 (up, 2C(4')); 89,8 (C(2)); 82,2 (up, 5C, Cp); 65,1 (up, C(3)); 37,4 (dn, C(1)); 0,9 (up, 3CH₃-Si); -1,1 (up, 3CH₃-Si). - MS (70 eV): 454 (2, M⁺), 381 (26, M⁺-(CH₃)₃Si), 333 (16), 124 (7, CpCo), 121 (71), 105 (62, C₆H₅CO), 73 (100, (CH₃)₃Si), 45 (12).

C₂₃H₃₁O₂Si₂Co (454,61) Ber. C: 60,77 H: 6,87

Gef. C: 60,94 H: 7,05

HRMS (Fragment C₇H₉Si)

Ber. 121,0471 Gef. 121,0475

Fraktion 5, eluiert mit Et₂O und **Fraktion 6**, eluiert mit AcOEt, enthielt nur Spuren von Verbindungen, welche nicht weiter untersucht wurden.

Fraktion 7, eluiert mit AcOEt/EtOH (2:1), enthielt 30 mg (2%) [η^4 -2-Hydroxymethyl-4,5-bis(trimethylsilyl)cyclopentadienon](η^5 -cyclopentadienyl)-cobalt (**13**) als dunkelrotes Oel, identifiziert durch DC B- und ¹H-NMR-Vergleich mit dem Produkt **13** aus Experiment 5.2.5.

5.2.13.1. Röntgenstrukturanalyse von 29

Das Kristallsystem ist monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 9,589$, $b = 11,821$ und $c = 22,404$ Å, $\beta = 109,36^\circ$, $V = 2396$ Å³, $Z = 4$. Die Messungen (inkl. Intensitätsmessungen) erfolgten auf einem NICOLET R3 Diffraktometer mit λ (MoK α) = $0,71069$ Å mit dem ω -Scan-Verfahren, MoK α -Stahlung (Graphit-Monochromator). Es wurden 7682 symmetrieunabhängige Reflexe von $0^\circ < 2\theta < 60^\circ$ gemessen. Die Struktur wurde mit der Schweratommethode gelöst (SHELXTL 5.1 [74]) unter Verwendung der Geblockten Least Squares Kadaverfeinerung mit ca. 100 Variablen pro Block. Alle 31 H-Atome liessen sich mit Hilfe einer Differenz-Elektronendichteberechnung lokalisieren.

Strukturdaten:¹⁵⁾

Bindungslängen (Å)

Co-C(1)	2.035(3)	Co-C(2)	2.010(3)
Co-C(3)	1.999(2)	Co-C(4)	1.913(2)
Co-C(13)	2.046(3)	Co-C(14)	2.056(3)
Co-C(15)	2.083(3)	Co-C(16)	2.110(4)
Co-C(17)	2.054(4)	Si(1)-C(5)	1.873(3)
Si(1)-C(21)	1.867(4)	Si(1)-C(22)	1.865(3)
Si(1)-C(23)	1.858(4)	Si(2)-C(2)	1.868(3)

¹⁵⁾ Weitere Daten sind bei Dr. R. Prewo erhältlich.

Si(2)-C(18)	1.859(3)	Si(2)-C(19)	1.848(3)
Si(2)-C(20)	1.871(4)	C(1)-C(2)	1.433(3)
C(2)-C(3)	1.438(4)	C(3)-C(4)	1.413(4)
C(4)-C(5)	1.322(4)	C(5)-O(5)	1.450(3)
O(5)-C(6)	1.348(4)	C(6)-O(6)	1.204(3)
C(6)-C(7)	1.498(4)	C(7)-C(8)	1.401(4)
C(7)-C(12)	1.392(4)	C(8)-C(9)	1.382(4)
C(9)-C(10)	1.387(4)	C(10)-C(11)	1.392(5)
C(11)-C(12)	1.389(4)	C(13)-C(14)	1.408(5)
C(13)-C(17)	1.422(5)	C(14)-C(15)	1.422(5)
C(15)-C(16)	1.415(5)	C(16)-C(17)	1.410(5)

Bindungswinkel (°)

C(5)-Si(1)-C(21)	111.5(2)	C(5)-Si(1)-C(22)	107.6(1)
C(21)-Si(1)-C(22)	111.6(1)	C(5)-Si(1)-C(23)	108.2(2)
C(21)-Si(1)-C(23)	108.2(2)	C(22)-Si(1)-C(23)	109.7(2)
C(2)-Si(2)-C(18)	111.8(1)	C(2)-Si(2)-C(19)	109.5(1)
C(18)-Si(2)-C(19)	110.8(2)	C(2)-Si(2)-C(20)	105.6(1)
C(18)-Si(2)-C(20)	109.6(1)	C(19)-Si(2)-C(20)	109.4(2)
Si(2)-C(2)-C(1)	124.3(2)	Si(2)-C(2)-C(3)	123.5(2)
C(1)-C(2)-C(3)	112.1(2)	C(2)-C(3)-C(4)	114.6(2)
C(3)-C(4)-C(5)	141.4(2)	Si(1)-C(5)-C(4)	126.0(2)
Si(1)-C(5)-O(5)	116.4(2)	C(4)-C(5)-O(5)	116.4(2)
C(5)-O(5)-C(6)	116.6(2)	O(5)-C(6)-O(6)	124.2(3)
O(5)-C(6)-C(7)	111.2(2)	O(6)-C(6)-C(7)	124.6(3)
C(6)-C(7)-C(8)	118.3(2)	C(6)-C(7)-C(12)	121.8(3)
C(8)-C(7)-C(12)	119.8(2)	C(7)-C(8)-C(9)	119.8(3)

C(8)-C(9)-C(10)	120.4(3)	C(9)-C(10)-C(11)	120.1(3)
C(10)-C(11)-C(12)	119.9(2)	C(7)-C(12)-C(11)	120.0(3)
C(14)-C(13)-C(17)	108.0(3)	C(13)-C(14)-C(15)	107.6(3)
C(14)-C(15)-C(16)	108.5(3)	C(15)-C(16)-C(17)	107.5(3)
C(13)-C(17)-C(16)	108.4(3)		

5.2.14. Photolyse von 3-[(t-Butyldimethylsilyl)oxy]-1-propin (31)

Frisch destilliertes, nach [71b] hergestelltes 3-[(t-Butyldimethylsilyl)oxy]-1-propin (31) (1,58 g, 9,2 mmol) wurde in ca. 8 ml Btmsa (1) gelöst und nach Vorschrift 5.2.1., Variante A umgesetzt.

Fraktion 1, eluiert mit Pentan, enthielt 158 mg (21%) CpCo(CO)₂ (2) als rotbraunes Oel, identifiziert durch DC B-Vergleich.

Fraktion 2, eluiert mit Et₂O und **Fraktion 3**, eluiert mit AcOEt, enthielten nach DC B nur Spuren von Verbindungen, die nicht weiter untersucht wurden.

Fraktion 4, eluiert mit AcOEt/EtOH (10:1), enthielt 1,81 g (40%) [η^4 -2-{(t-Butyldimethylsilyl)oxymethyl}-4,5-bis(trimethylsilyl)cyclopentadienon](η^5 -cyclopentadienyl)cobalt (32) als dunkelrotes Oel, nach Umkristallisation aus CHCl₃ dunkelrote Nadeln, Schmp. 82-83°. - IR (CHCl₃): 2960s, 2930m, 1550s, 1250s, 865s, 840s, 820s. - ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): 5,29 (s, 1H, H-C(3)); 4,78 (s, 5H, Cp); 4,45 (d, ²J = 10, 1H, H-C(1')); 4,25 (d, ²J = 10, 1H, H-C(1')); 1,05 (s, 9H, 3CH₃-C); 0,54 (s, 9H, 3H₃C-Si); 0,26 (s, 9H, 3H₃C-Si); 0,20 (s, 3H, CH₃-Si); 0,14 (s, 3H, CH₃-Si). - ¹³C-NMR (50,3 MHz, C₆D₆): 170,6 (C(1)=O); 85,2 (C(4)); 82,9 (up, C(3)); 81,9 (C(5)); 80,9 (up, 5C, Cp); 70,8 (C(2)); 59,6 (dn,

C(1'))); 26,1 (up, $3\text{C(CH}_3\text{C)}$); 18,5 ($\text{C(CH}_3\text{)}_3$); 1,0 (up, $3\text{CH}_3\text{-Si}$), 0,9 (up, $3\text{CH}_3\text{-Si}$); -5,3 (up, $2\text{CH}_3\text{-Si}$). - MS (70 eV): 492 (6, M^+), 477 (6, $\text{M}^+\text{-CH}_3$), 435 (100), 360 (17), 73 (29, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$).

$\text{C}_{23}\text{H}_{41}\text{O}_2\text{Si}_3\text{Co} \times \text{H}_2\text{O}$ (510,78) Ber. C: 54,08 H: 8,49

Gef. C: 53,96 H: 8,60

5.2.15. Photolyse von 1-Dimethylaminobut-1-in-3-on (33)

Frisch destilliertes, nach Vorschrift [73] hergestelltes 1-Dimethylaminobut-1-in-3-on (33) (0,90 g, 8,0 mmol) wurde in ca. 8 ml Btmsa (1) gelöst und nach Vorschrift 5.2.1., Variante B umgesetzt.

Der sich während der Reaktion gebildete rote Niederschlag wurde über eine Glasfritte abgenutscht und ergab 0,9 g einer dunkelroten Masse. Dieser nur in polaren Lösungsmitteln (DMSO, EtOH, H_2O) lösliche Niederschlag konnte weder chromatographiert noch umkristallisiert werden. Auch ein ^1H -NMR-Spektrum konnte davon nicht erhalten werden; das Massenspektrum war nicht interpretierbar.

Aus dem Filtrat wurde 1 mittels Vakuumtransfer entfernt und der Rückstand an Al_2O_3 chromatographiert.

Fraktion 1, eluiert mit Pentan, enthielt nach DC B nur Spuren von Verbindungen, die nicht weiter untersucht wurden.

Fraktion 2, eluiert mit Pentan/ Et_2O (1:1), enthielt 340 mg (10%) [η^4 -1-Acetyl-2-dimethylamino-3,4-bis(trimethylsilyl)cyclobutadien](η^5 -cyclopentadienyl)cobalt (35) als rote kristalline Masse, nach Umkristallisation aus Hexan/Aceton (10:1) dunkelrote Prismen, Schmp. 50-51°. - IR (CHCl_3): 3000m, 2960s, 2900m, 1645s, 1540s, 1420s, 1370s, 1250s, 1107s,

1090s, 845s, 810s. - ^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3): 4,91 (s, 5H, Cp); 2,61 (s, 6H, $2\text{H}_3\text{C-N}$); 2,15 (s, 3H, $\text{H}_3\text{C-CO}$); 0,25 (s, 9H, $3\text{H}_3\text{C-Si}$); 0,24 (s, 9H, $3\text{H}_3\text{C-Si}$). - ^{13}C -NMR (50,3 MHz, CDCl_3): 202,0 (s, C=O); 118,6 (s, C(2)); 78,8 (s, 5C, Cp); 65,2, 61,7 und 61,0 (3s, C(1), C(3) und C(4)); 43,3 (q, $2\text{CH}_3\text{-N}$); 29,5 (q, $\text{CH}_3\text{-CO}$); 2,4 (q, $3\text{CH}_3\text{-Si}$); 2,3 (q, $3\text{CH}_3\text{-Si}$). - ^{59}Co -NMR (94,8 MHz, CDCl_3): -2050. - MS (70 eV): 405 (100, M^+), 294 (24), 265 (64), 235 (93), 192 (47), 181 (20), 164 (15), 155 (15), 124 (44, CpCo), 73 (74, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$), 59 (9, Co), 45 (16).

$\text{C}_{19}\text{H}_{32}\text{ONSi}_2\text{Co}$ (405,58) Ber. C: 56,27 H: 7,95 N: 3,45
Gef. C: 56,17 H: 7,86 N: 3,47

Fraktion 3, eluiert mit Et_2O , enthielt nach DC B nur Spuren von Verbindungen, die nicht weiter untersucht wurden.

Fraktion 4, eluiert mit $\text{Et}_2\text{O}/\text{EtOAc}$, enthielt 53 mg (2%) [η^4 -Acetyldimethylamino-4,5-bis(trimethylsilyl)cyclopentadienon](η^5 -cyclopentadienyl)-cobalt (34) als rotes Oel. - IR (CHCl_3): 3000s, 2960s, 2940m, 2900m, 1670m, 1590s, 1380m, 1250s, 860s, 820s. - ^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3): 5,03 (s, 5H, Cp); 2,66 (s, 6H, $2\text{H}_3\text{C-N}$); 2,64 (s, 3H, $\text{H}_3\text{C-CO}$); 0,40 (s, 9H, $3\text{H}_3\text{C-Si}$); 0,37 (s, 9H, $3\text{H}_3\text{C-Si}$). - MS (70 eV): 433 (100, M^+), 418 (18, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 235 (62), 124 (19, CpCo), 73 (36, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$), 59 (5, Co).

$\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{ON}_2\text{Si}_2\text{Co}$ (433,59) Ber. C: 55,40 H: 7,44 N: 3,23
Gef. C: 55,65 H: 7,72 N: 3,34

Die weiteren Fraktionen, eluiert mit Lösungsmitteln steigender Polarität, enthielten nach DC B nur Spuren von Verbindungen.

5.2.16. Photolyse von Dimethylaminopropinsäuremethylester (36)

Frisch destillierter, nach Vorschrift [73] hergestellter Dimethylaminopropinsäuremethylester (36) (1,00 g, 8,0 mmol) wurde in ca. 8 ml Btmsa (1) gelöst und nach Vorschrift 5.2.1., Variante B umgesetzt.

Der sich während der Reaktion gebildete rote Niederschlag wurde über eine Glasfritte abgenutscht und ergab 1,4 g einer dunkelroten Masse. Dieser nur in polaren Lösungsmitteln (DMSO, EtOH, H₂O) lösliche Niederschlag konnte weder chromatographiert noch umkristallisiert werden. Auch ein ¹H-NMR-Spektrum konnte davon nicht erhalten werden; das Massenspektrum war nicht interpretierbar.

Aus dem Filtrat wurde 1 mittels Vakuumtransfer entfernt und der Rückstand an Al₂O₃ chromatographiert.

Fraktion 1, eluiert mit Pentan, enthielt nach DC B nur Spuren von Verbindungen, die nicht weiter untersucht wurden.

Fraktion 2, eluiert mit Pentan/Et₂O (1:1), enthielt 160 mg (5%) [η^4 -1-Dimethylamino-2-methoxycarbonyl-3,4-bis(trimethylsilyl)cyclobutadien]-(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt (37) als orangerote kristalline Masse, nach Umkristallisation aus Hexan/Aceton (10:1) orangefarbene Nadeln, Schmp. 42-43°. - IR (CHCl₃): 3005m, 2900m, 1690s, 1530s, 1440s, 1420s, 1370s, 1250s, 1195s, 1120s, 860s, 840s, 810s. - ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): 4,93 (s, 5H, Cp); 3,63 (s, 3H, H₃C-O); 2,62 (s, 6H, 2H₃C-N); 0,21 (s, 18H, 6H₃C-Si). - ¹³C-NMR (20,1 MHz, CDCl₃): 171,7 (s, C=O); 117,5 (s, C(1)); 78,4 (s, 5C, Cp); 59,8 (s, C(2)); 58,5 (s, C(3)); 54,9 (s, C(4)); 50,3 (q, CH₃-O); 43,1 (q, 2CH₃-N); 2,1 (q, 3CH₃-Si); 1,7 (q, 3CH₃-Si).

- MS (70 eV): 421 (100, M^+), 294 (35), 265 (40), 257 (47), 223 (12), 150 (10), 124 (29, CpCo), 73 (63, $(CH_3)_3Si$), 59 (12, Co).

$C_{19}H_{32}O_2NSi_2Co$ (421,58) Ber. C: 54,13 H: 7,65 N: 3,32

Gef. C: 53,89 H: 7,45 N: 3,54

Die weiteren Fraktionen, eluiert mit Lösungsmitteln steigender Polarität, enthielten nach DC B nur Spuren von Verbindungen.

5.3. Reaktionen an $(\eta^4\text{-Cyclopentadienon})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})cobalt\text{-komplexen}$

5.3.1. [$\eta^4\text{-2-Carboxy-4,5-bis(trimethylsilyl)cyclopentadienon}$]($\eta^5\text{-cyclopentadienyl}$)cobalt (38)

In Analogie zu dem in [63] beschriebenen Verfahren, wurde eine Lösung von 205 mg (0,50 mmol) 19 (aus Exp. 5.2.8.) in 20 ml 15% KOH ($H_2O/MeOH$ 1:1) während 4 h bei 40° gerührt, wobei die Farbe von rot nach orange umschlug. Nach Zugabe von 20 ml H_2O wurde das MeOH am RV abgedampft und die wässrige Lösung mit konz. HCl auf pH 2 angesäuert. Ausschütteln mit CH_2Cl_2 (4 × 25 ml), Trocknen der organischen Phase über wasserfreiem $MgSO_4$ und Abdampfen des Lösungsmittels ergab 186 mg (95%) 38 als roten Festkörper, nach Umkristallisation aus Aceton rote Nadeln, Schmp. 159-161°. - IR ($CHCl_3$): 2995m, 2970m, 1720s, 1535s, 1480s, 1250s, 1105m, 855s, 830s. - $^1H\text{-NMR}$ (80 MHz, $CDCl_3$): 5,85 (s, 1H, H-C(3)); 5,12 (s, 5H, Cp); 0,41 (s, 9H, $3H_3C\text{-Si}$); 0,35 (s, 9H, $3H_3C\text{-Si}$). - $^{13}C\text{-NMR}$ (20 MHz, $CDCl_3$): 169,0 (s, C=O); 166,8 (s, C=O);

88,3 (s, C(4)); 82,9 (d, C(3)); 82,3 (d, 5C, Cp); 76,2 (s, C(5)); 67,0 (s, C(2)); 0,7 (q, 3CH₃-Si); 0,5 (q, 3CH₃-Si). - MS (70 eV): 392 (9, M⁺), 377 (26, M⁺-CH₃), 347 (43), 331 (11), 319 (100), 275 (58), 272 (12), 223 (22), 198 (16), 179 (23), 133 (11), 124 (38, CpCo), 73 (98, (CH₃)₃Si), 59 (13, Co), 45 (44).

C₁₇H₂₅O₃Si₂Co (392,46) Ber. C: 52,02 H: 6,42

Gef. C: 52,26 H: 6,57

5.3.2. [η^4 -2-Dimethylaminocarbonyl-4,5-bis(trimethylsilyl)cyclopentadienon]- (η^5 -cyclopentadienyl)cobalt (40)

In Analogie zu dem in [63] beschriebenen Verfahren, wurde unter Argon und Lichtausschluss zu einer Lösung von 300 mg (0,77 mmol) 38 (aus Exp. 5.3.1.) in 30 ml abs. THF, während 1 min. 840 mg (0,6 ml, 6,6 mmol) Oxalylchlorid zugetropft. Nach 30 Min. Rühren bei RT wurde während 15 Min. Dimethylamin eingeleitet. Eindampfen des Lösungsmittels und Filtration des Rohprodukts über Al₂O₃ mit AcOEt/EtOH (8:2) ergab nach Abdampfen des Lösungsmittels 281 mg (87%) 40 als roten Festkörper, nach Umkristallisation aus C₆H₆ rote Prismen, Schmp. 118-119°. - IR (CHCl₃): 3660w, 2990s, 2960s, 2460w, 1640s, 1560s, 1500m, 1420m, 1390m, 1250s, 1110m, 1065m, 855s, 825s. - ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): 5,54 (s, 1H, H-C(3)); 5,11 (s, 5H, Cp); 3,05 (s, 3H, H₃C-N), 2,97 (s, 3H, H₃C-N); 0,34 (s, 9H, 3H₃C-Si); 0,32 (s, 9H, 3H₃C-Si). - ¹³C-NMR (20 MHz, CDCl₃): 166,5 (s, C=O); 166,3 (s, C=O); 86,2 (d, C(3)); 83,0 und 82,3 (2s, C(4) und C(5)); 81,9 (d, 5C, Cp); 70,6 (s, C(2)); 38,2 (q, CH₃-N); 35,4 (q, CH₃-N); 0,6 (q, 3CH₃-Si); 0,4 (q, 3CH₃-Si). - MS (70 eV): 419 (34,

M⁺), 404 (27, M⁺-CH₃), 376 (14), 348 (100), 346 (10, M⁺-(CH₃)₃Si), 124 (12, CpCo), 73 (28, (CH₃)₃Si), 59 (5, Co), 43 (10).

C₁₉H₃₀O₂NSi₂Co (419,56) Ber. C: 54,39 H: 7,21 N: 3,34
Gef. C: 54,08 H: 7,40 N: 3,64

5.3.3. [η^4 -2-Aminocarbonyl-4,5-bis(trimethylsilyl)cyclopentadienon](η^5 -cyclopentadienyl)cobalt (41)

In Analogie zu dem in [57] beschriebenen Verfahren, wurde unter Argon und Lichtausschluss zu einer Lösung von 130 mg (0,33 mmol) 38 (aus Exp. 5.3.1.) in 20 ml abs. THF, während 1 Min. 420 mg (0,3 ml, 3,3 mmol) Oxalylchlorid zugetropft. Nach 30 Min. Rühren bei RT wurde während 15 Min. Ammoniak eingeleitet. Abdampfen des Lösungsmittels und Filtration des Rohprodukts über Al₂O₃ mit AcOEt/EtOH (8:2) ergab nach Abdampfen des Lösungsmittels 96 mg (74%) 41 als roten Festkörper, nach Umkristallisation aus C₆H₆ rote Nadeln, Schmp. 219-220°. - IR (CHCl₃): 3520w, 3480m, 3400w, 3000m, 2960w, 1730s, 1665s, 1580s, 1555s, 1250s, 860s, 825s. - ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): 9,10 (br. s, 1H, H-N), 6,20 (br. s, 1H, H-N); 5,84 (s, 1H, H-C(3)); 5,00 (s, 5H, Cp); 0,34 (s, 9H, 3H₃C-Si); 0,30 (s, 9H, 3H₃C-Si). - ¹³C-NMR (50,3 MHz, CDCl₃): 169,2 (s, C=O); 168,2 (s, C=O); 86,5 (s, C(4)); 84,5 (d, C(3)); 82,1 (d, 5C, Cp); 75,3 (s, C(5)); 69,1 (s, C(2)); 1,0 (q, 3CH₃-Si); 0,8 (q, 3CH₃-Si). - MS (70 eV): 391 (34, M⁺), 376 (27, M⁺-CH₃), 347 (48), 318 (100), 300 (15), 274 (44), 124 (36, CpCo), 73 (63, (CH₃)₃Si), 59 (13, Co), 44 (95).

C₁₇H₂₆O₂NSi₂Co (391,51) Ber. C: 52,15 H: 6,69 N: 3,58
Gef. C: 52,19 H: 6,71 N: 3,81

5.3.4. [η^4 -2-Cyan-4,5-bis(trimethylsilyl)cyclopentadienon](η^5 -cyclopentadienyl)cobalt (42)

In Analogie zu dem in [63] beschriebenen Verfahren, wurde unter Argon zu einer Lösung von 121 mg (0,31 mmol) 41 (aus Exp. 5.3.3.) in 15 ml Pyridin 20 Tropfen POCl₃ langsam zugetropft, wobei die Farbe von dunkelrot nach schwarz umschlug. Um die Reaktion zu vervollständigen, wurde anschliessend während 4 h bei 50° gerührt. Nach Abkühlen der Lösung auf RT wurde das Reaktionsgemisch auf Eis gegossen und anschliessend mit Et₂O (4 × 20 ml) extrahiert. Trocknen der organischen Phase über wasserfreiem MgSO₄, Filtration über Al₂O₃ und Abdampfen des Lösungsmittels ergab 88 mg (76%) 42 als roten Festkörper, nach Umkristallisation aus C₆H₆ rote feine Nadeln, Schmp. 188-189°. - IR (CHCl₃): 3000m, 2960w, 2230m, 1600s, 1250s, 1110m, 860s, 830s. - ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): 5,62 (s, 1H, H-C(3)); 5,13 (s, 5H, Cp); 0,32 (s, 18H, 6H₃C-Si). - ¹³C-NMR (50,3 MHz, CDCl₃): 169,1 (C(1)=O); 116,9 (C≡N); 92,1 (C(4)); 88,4 (C(5)); 83,7 (up, C(3)); 82,4 (up, 5C, Cp); 74,0 (C(2)); 0,8 (up, 3CH₃-Si); 0,4 (up, 3CH₃-Si). - MS (70 eV): 373 (17, M⁺), 358 (19, M⁺-CH₃), 300 (100, M⁺-(CH₃)₃Si); 223 (10), 124 (18, CpCo), 73 (36, (CH₃)₃Si), 59 (6, Co), 45 (10).

C₁₇H₂₄ONSi₂Co × H₂O (391,50) Ber. C: 52,15 H: 6,69 N: 3,58

Gef. C: 51,92 H: 7,64 N: 4,00

HRMS (C₁₇H₂₄ONSi₂Co)

Ber. 373,0734 Gef. 373,0735

5.3.5. [η^4 -2-(1-Hydroxyethyl)-4,5-bis(trimethylsilyl)cyclopentadienon]-
(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt (43)

Verfahren A:

Zu einer Lösung von 150 mg (0,38 mmol) 16 (aus Exp. 5.2.7.) in 10 ml MeOH/H₂O (9:1) wurde bei 0° 70 mg (1,84 mmol) NaBH₄ in 20 ml des gleichen Lösungsmittels getropft. Nach 6 h wurde auf RT erwärmt und mit CH₂Cl₂ (4 × 25 ml) extrahiert. Trocknen über wasserfreiem MgSO₄ und Abdampfen des Lösungsmittels ergab 142 mg (95%) des Diastereomerengemisches 43 als rotes Oel. - ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): 5,11 (s, 5H, Cp); 5,03 (s, 5H, Cp); 4,98 (s, 1H, H-C(3)); 4,93 (s, 1H, H-C(3)); 4,45 (q, ³J = 6, 1H, H-C(1')); 3,95 (q, ³J = 6, 1H, H-C(1')); 1,39 (d, ³J = 6, 3H, H₃C-C(1')); 1,24 (d, ³J = 6, 3H, H₃C-C(1')); 0,34 (s, 18H, 6H₃C-Si); 0,30 (s, 18H, 6H₃C-Si).

Umkristallisation aus C₆H₆ ergab 45 mg (30%) 43a als rote Nadeln, Schmp. 142-143°. - IR (CHCl₃): 3350br, 2995m, 1550s, 1250s, 1114m, 895m, 860s, 840s, 825s. - ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): 5,90 (br. s, 1H, H-O); 5,13 (s, 5H, Cp); 4,95 (s, 1H, H-C(3)); 4,47 (q, ³J = 6, 1H, H-C(1')); 1,33 (d, ³J = 6, 3H, H₃C-C(1')); 0,37 (s, 9H, 3H₃C-Si); 0,33 (s, 9H, 3H₃C-Si). - ¹³C-NMR (50,3 MHz, CDCl₃): 168,9 (C(1)=O); 82,1 (C(4)); 81,7 (up, C(3)); 81,5 (C(5)); 81,0 (up, 5C, Cp); 77,8 (C(2)); 63,6 (up, C(1')); 20,4 (up, C(2')); 1,1 (up, 3CH₃-Si); 0,8 (up, 3CH₃-Si). - MS (70 eV): 392 (35, M⁺), 377 (58, M⁺-CH₃), 374 (73); 347 (24), 319 (56), 301 (47), 135 (16), 124 (18, CpCo), 75 (17), 73 (100, (CH₃)₃Si), 45 (17).

C₁₈H₂₉O₂Si₂Co (392,54) Ber. C: 55,08 H: 7,45

Gef. C: 55,17 H: 7,31

Verfahren B:

Zu einer Lösung von 82 mg (0,21 mmol) 16 (aus Exp. 5.2.7.) in 10 ml abs. THF wurde bei -70° unter Argon 80 mg (2,1 mmol) LiAlH_4 in 15 ml abs. THF getropft. Nach 5 h wurde mit 10 ml H_2O gequenchst, mit CH_2Cl_2 (4×20 ml) extrahiert und über wasserfreiem MgSO_4 getrocknet. Abdampfen des Lösungsmittels ergab 78 mg (96%) 43a als roten Festkörper, identifiziert durch DC B- und ^1H -NMR-Vergleich mit dem Produkt 43a aus dem Verfahren A.

5.3.6. [η^4 -2-Acetyl-4,5-bis(trimethylsilyl)cyclopentadienon](η^5 -cyclopentadienyl)cobalt (16)

In Analogie zu dem in [69] beschriebenen Verfahren wurden 65 mg (0,2 mmol) des Diastereomerengemisches 43 (aus Exp. 5.3.5.) in Aceton gelöst und unter Stickstoff portionenweise mit 200 mg (2,3 mmol) MnO_2 versetzt. Nach 20 h Rühren bei RT wurde das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand mit AcOEt über Al_2O_3 filtriert. Abdampfen des Lösungsmittels ergab 61 mg (93%) 16 als roten Festkörper, identifiziert durch DC B- und ^1H -NMR-Vergleich mit dem Produkt 16 aus Experiment 5.2.7.

5.3.7. [η^4 -2-{(Trimethylsilyl)oxymethyl}-4,5-bis(trimethylsilyl)cyclopentadienon](η^5 -cyclopentadienyl)cobalt (44)

Zu einer Lösung von 110 mg (0,3 mmol) 13 (aus Exp. 5.2.5.) und 40 mg (0,4 mmol) Triethylamin in 10 ml THF wurden 45 mg (0,4 mmol) Trimethyl-

silylchlorid in 5 ml THF getropft, wobei sich ein weisser Niederschlag bildete. Um die Reaktion zu vervollständigen, wurde für weitere 6 h gerührt, anschliessend das Lösungsmittel am HV abgedampft und der Rückstand mit AcOEt über Al_2O_3 filtriert. Abdampfen des Lösungsmittels ergab 95 mg (72%) **44** als rotes Oel. - IR (CHCl_3): 2960s, 2930m, 1550s, 1250s, 865s, 840s, 820s. - $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): 5,31 (s, 1H, H-C(3)); 4,74 (s, 5H, Cp); 4,46 (s, 2H, H-C(1')); 0,56 (s, 9H, 3CH₃-C); 0,24 (s, 18H, 6H₃C-Si). - $^{13}\text{C-NMR}$ (50,3 MHz, CDCl_3): 168,9 (C(1)=O); 85,7 (C(4)); 82,8 (up, C(3)); 82,3 (C(5)); 81,0 (up, 5C, Cp); 71,6 (C(2)); 57,9 (dn, C(1')); 1,0 (up, 3CH₃-Si), 0,6 (up, 3CH₃-Si); -0,6 (up, 3CH₃-Si). - MS (70 eV): 450 (3, M⁺), 435 (5, M⁺-CH₃), 378 (10, M⁺-(CH₃)₃Si), 305 (20, M⁺-2(CH₃)₃Si), 287 (12), 124 (25, CpCo), 73 (100, (CH₃)₃Si), 59 (11, Co), 45 (30).

$\text{C}_{20}\text{H}_{35}\text{O}_2\text{Si}_3\text{Co}$ (450,69) Ber. C: 53,30 H: 7,83

Gef. C: 53,07 H: 8,05

Beim Stehenlassen an der Luft oder durch Zugabe von Wasser wurde Edukt **13** zurückerhalten.

5.3.8. [η^4 -2-{(t-Butyldimethylsilyl)oxymethyl}-4,5-bis(trimethylsilyl)cyclopentadienon](η^5 -cyclopentadienyl)cobalt (**32**)

Zu einer Lösung von 120 mg (0,3 mmol) **13** (aus Exp. 5.2.5.) und 45 mg (0,4 mmol) Triethylamin in 15 ml THF wurden 60 mg (0,4 mmol) t-Butyldimethylsilylchlorid hinzugegeben. Um die Reaktion zu vervollständigen, wurde für weitere 6 h gerührt, anschliessend das Lösungsmittel am HV abgedampft und der Rückstand mit AcOEt/EtOH (10:1) über Al_2O_3 filtriert.

Abdampfen des Lösungsmittels ergab 154 mg (95%) 32 als rotes Öl, identifiziert durch DC B- und ^1H -NMR-Vergleich mit dem Produkt 32 aus Experiment 5.2.14.

5.3.9. Vollständige Protodesilylierungen

5.3.9.1. Allgemeine Vorschrift

In Analogie zu der in [62] beschriebenen Vorschrift wurde eine Lösung des Cobaltkomplexes in 50 ml DMSO mit Tetra-n-butylammoniumfluorid Tetrahydrat (6 Moläqu.) versetzt und bei 60° während 6 h gerührt. Anschliessend wurde die Lösung auf RT abgekühlt, mit 60 ml H_2O versetzt und mit CH_2Cl_2 (6 $\times$ 25 ml) extrahiert. Die organische Phase wurde über wasserfreiem MgSO_4 getrocknet, das Lösungsmittel am RV abgedampft, und das Produkt über eine kurze Säule an Al_2O_3 chromatographisch gereinigt.

5.3.9.2. (η^4 -Acetylcyclobutadien)(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt (45)

Nach Vorschrift 5.3.9.1. ergaben 60 mg (0,2 mmol) 17 (aus Exp. 5.2.7.) mit 210 mg (1,0 mmol) Tetra-n-butylammoniumfluorid Tetrahydrat 28 mg (82%) 45 als gelbe kristalline Masse, nach Umkristallisation aus Hexan/Aceton (10:1) feine gelbe Nadeln, Schmp. 87-88°. - IR (CHCl_3): 3000m, 2930m, 1645s, 1440m, 1300w, 1160m. - ^1H -NMR (80 MHz, C_6D_6): 4,70 (s, 5H, Cp); 4,28 (s, 2H, H-C(2) und H-C(4)); 3,66 (s, 1H, H-C(3)); 1,88 (s, 3H, $\text{H}_3\text{C-CO}$). - ^{13}C -NMR (50,3 MHz, C_6D_6): 199,0 (s, C=O); 79,8 (d, 5C, Cp); 68,5 (s, C(1)); 61,1 (d, C(3)); 60,8 (d, C(2) und C(4)); 25,7

(q, CH₃-CO)). ⁵⁹Co-NMR (94,8 MHz, CDCl₃): -2445. - MS (70 eV): 218 (73, M⁺), 192 (10), 175 (30), 150 (15), 124 (100, CpCo), 98 (13), 59 (53, Co), 43 (26).

C ₁₁ H ₁₁ OC _o	(218,14)	Ber. C: 60,57 H: 5,08
		Gef. C: 60,54 H: 5,14

5.3.9.3. (η⁴-1-Acetyl-2-Dimethylaminocyclobutadien)(η⁵-cyclopentadienyl)-cobalt (46)

Nach Vorschrift 5.3.9.1. ergab 42 mg (0,1 mmol) 35 (aus Exp. 5.2.15.) mit 125 mg (0,6 mmol) Tetra-n-butylammoniumfluorid Tetrahydrat 19 mg (71%) 46 als rotgelbes Oel. - IR (CHCl₃): 3000m, 2960m, 2900m, 1645s, 1420m, 1150m. - ¹H-NMR (80 MHz, C₆D₆): 4,88 (s, 5H, Cp); 3,80 und 3,39 (2s, 2H, H-C(3) und H-C(4)); 2,46 (s, 6H, 2H₃C-N); 1,87 (s, 3H, H₃C-CO). - MS (70 eV): 261 (38, M⁺), 124 (19, CpCo), 84 (100), 59 (12, Co), 56 (20), 42 (17).

C ₁₃ H ₁₆ ONCo	(261,21)	Ber. C: 59,79 H: 6,17 N: 5,36
		Gef. C: 59,99 H: 6,20 N: 5,52

5.3.9.4. (η⁴-2-n-Butylcyclopentadienon)(η⁵-cyclopentadienyl)cobalt (48)

Nach Vorschrift 5.3.1.1. ergaben 70 mg (0,2 mmol) 8 (aus Exp. 5.2.3.) mit 210 mg (1,0 mmol) Tetra-n-butylammoniumfluorid Tetrahydrat 33 mg (73%) 48 als gelbes Oel. - IR (CHCl₃): 3300w br., 2960s, 2930m, 1570s, 1465m. - ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): 4,99 (s, 5H, Cp); 4,93 und 4,89 (2br. s, 2H, H-C(3) und H-C(4)); 4,45 (br. s, 1H, H-C(5)); 2,6 - 2,4 (m, 1H, H-C(1')); 2,2 - 1,9 (m, 1H, H-C(1')), 1,7 - 1,2 (m, 4H,

H₂-C(2') und H₂-C(3')); 0,92 (t, ³J = 6, 3H, H₃-C(4')). - ¹³C-NMR (50,3 MHz, CDCl₃): 159,4 (C(1)=O); 81,3 (up, 5C, Cp); 74,8 und 74,7 (up, C(3) und C(4)); 71,4 (up, C(5)); 62,8 (C(2)); 31,0 (dn, C(1')); 25,8 (dn, C(2')), 22,5 (dn, C(3')); 13,7 (up, C(4')). - MS (70 eV): 260 (18, M⁺), 245 (35, M⁺-CH₃), 218 (100), 189 (25), 124 (55, CpCo), 61 (43), 59 (33, Co), 43 (37).

C ₁₄ H ₁₇ OC _o × H ₂ O	(278,24)	Ber. C: 60,44 H: 6,88
		Gef. C: 60,64 H: 7,05

5.3.10. Selektive Protodesilylierung

5.3.10.1. Allgemeine Vorschrift

In Analogie zu der in [62] beschriebenen Vorschrift wurde eine Lösung des Cobaltkomplexes in 40 ml THF gelöst, mit einer 1 M Tetra-n-butylammoniumfluoridlösung in THF (1,1 Moläqu.) und 1 ml EtOH versetzt, und unter Rückfluss während 6 h gerührt. Anschliessend wurde die Lösung auf RT abgekühlt, das Lösungsmittel abgedampft, der Rückstand in 30 ml H₂O aufgenommen und mit CH₂Cl₂ (3 × 25 ml) extrahiert. Die organische Phase wurde über wasserfreiem MgSO₄ getrocknet, das Lösungsmittel am RV abgedampft, und das Produkt über eine kurze Säule an Al₂O₃ chromatographisch gereinigt.

5.3.10.2. (η^4 -2-Trimethylsilylcyclopentadienon)(η^5 -cyclopentadienyl)-cobalt (50)

Variante A:

Nach Vorschrift 5.3.10.1. wurden 300 mg (0,9 mmol) [η^4 -2,5-Bis(trimethylsilyl)cyclopentadienon](η^5 -cyclopentadienyl)cobalt (49) [22,27] mit 0,95 ml (1,0 mmol) 1 M Tetra-*n*-butylammoniumfluoridlösung umgesetzt und mit AcOEt/MeOH (1:1) eluiert.

Fraktion 1, enthielt 25 mg (8%) Edukt 49, als roten Festkörper, identifiziert durch DC B-Vergleich.

Fraktion 2, enthielt 180 mg (75%) 50 als rotes Öl. - IR (CHCl_3): 3300w br., 2960m, 1560s, 1250s, 1230m, 840s, 820s. - $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, Aceton- d_6): 5,33 (br. s, 2H, H-C(3) und H-C(4)); 5,11 (s, 5H, Cp); 4,15 (br. s, 1H, H-C(5)); 0,24 (s, 9H, $3\text{H}_3\text{C-Si}$). - $^{13}\text{C-NMR}$ (20,1 MHz, C_6D_6): 160,4 (s, C(1)=O); 80,6 (d, 5C, Cp); 80,6 (s, C(2)); 80,4 und 76,8 (2d, C(3) und C(4)); 64,2 (d, C(5)), -0,9 (q, $3\text{CH}_3\text{-Si}$). - MS (70 eV): 275 (100, M^+-H), 261 (38, M^+-CH_4), 210 (28), 202 (26), 124 (40, CpCo), 73 (19, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$), 59 (33, Co).

$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{OSiCo} \times \text{H}_2\text{O}$ (294,32) Ber. C: 53,05 H: 6,51

Gef. C: 52,91 H: 6,62

Fraktion 3, enthielt 15 mg (9%) (η^5 -Cyclopentadienon)(η^4 -cyclopentadienyl)cobalt (60), identifiziert durch Vergleich mit einer authentischen Probe. - $^{59}\text{Co-NMR}$ (94,8 MHz, CDCl_3): -2100.

Variante B:

Nach Vorschrift 5.3.10.1. wurden 295 mg (0,9 mmol) [η^4 -2,4-Bis(trimethylsilyl)cyclopentadienon](η^5 -cyclopentadienyl)cobalt (51) [22,27] mit 0,95 ml (1,0 mmol) 1 M Tetra-n-butylammoniumfluoridlösung umgesetzt und mit AcOEt/MeOH (1:1) eluiert.

Fraktion 1, enthielt 165 mg (71%) 50 als rotes Oel, identifiziert durch DC und ^1H -NMR-Vergleich mit dem Produkt 50 aus Variante A.

5.3.10.3. (η^4 -2-*n*-Butyl-5-trimethylsilylcyclopentadienon)(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt (47)

Nach Vorschrift 5.3.10.1. wurden 115 mg (0,3 mmol) 8 (aus Exp. 5.2.3.) mit 0,3 ml (0,3 mmol) 1 M Tetra-n-butylammoniumfluoridlösung umgesetzt und mit AcOEt/MeOH (1:1) eluiert.

Fraktion 1, enthielt 80 mg (84%) 47 als gelbes Oel. - IR (CHCl_3): 3300w br., 2960s, 2930s, 1560s, 1250s, 1160m, 840s, 820s. - ^1H -NMR (80 MHz, CDCl_3): 5,06 und 4,86 (2d, $^3J = 4$, 2H, H-C(3) und H-C(4)); 4,89 (s, 5H, Cp); 2,5 - 1,9 (m, 2H, H_2 -C(1')), 1,8 - 1,2 (m, 4H, H_2 -C(2') und H_2 -C(3')); 0,89 (t, $^3J = 6$, 3H, H_3 -C(4')); 0,25 (s, 9H, $3\text{H}_3\text{C-Si}$). - ^{13}C -NMR (20,1 MHz, CDCl_3): 164,4 (s, C(1)=O); 86,5 (s, C(5)); 81,0 (d, 5C, Cp); 76,8 und 76,6 (d, C(3) und C(4)); 67,9 (s, C(2)); 31,0 (t, C(1')); 26,0 (t, C(2')), 22,6 (t, C(3')); 13,7 (q, C(4')); -1,2 (q, $3\text{CH}_3\text{-Si}$). - MS (70 eV): 332 (8, M^+), 317 (21, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 303 (18), 290 (100), 275 (21), 259 (41, $\text{M}^+ - (\text{CH}_3)_3\text{Si}$), 198 (13), 124 (61, CpCo), 98 (14), 83 (13), 73 (47, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$), 59 (12, Co), 45 (18), 43 (15).

$\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{OSiCo} \times 0,5\text{H}_2\text{O}$ (341,42) Ber. C: 59,81 H: 7,68

Gef. C: 59,64 H: 7,64

Fraktion 2, enthielt 6 mg (8%) 50 als rotes Oel, identifiziert durch DC B- und ^1H -NMR-Vergleich mit dem Produkt 50 aus Experiment 5.3.10.2.

5.3.11. [η^5 -1-Methoxy-2-(6-methoxycarbonylhex-1-yl)-4,5-bis(trimethylsilyl)cyclopentadienyl](η^5 -cyclopentadienyl)cobalticiniumtetrafluorborat (52)

In Analogie zu dem in [30] beschriebenen Verfahren wurde eine rote Lösung von 500 mg (1,0 mmol) 4 (aus Exp. 5.2.2.) in 150 ml CH_2Cl_2 mit 540 mg (3,7 mmol) Trimethyloxoniumtetrafluorborat versetzt, 1 h bei RT unter Stickstoff gerührt, wobei die Farbe von rot nach hellgelb umschlug und während 3 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen wurde die Lösung über Al_2O_3 filtriert. Abdampfen des Lösungsmittels ergab 520 mg (86%) 52 als orangefarbenen Festkörper, Schmp. $101-102^\circ$, nach Umkristallisation aus $\text{CHCl}_3/\text{Et}_2\text{O}$ 405 mg (67%) 52 als gelbe Nadeln, Schmp. $103-104^\circ$. - IR (CHCl_3): 3110w, 3020m, 2960m, 1730s, 1485s, 1390s, 1250s, 1060s br., 860s, 840s. - ^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3): 5,62 (s, 5H, Cp); 5,45 (s, 1H, H-C(3)); 4,03 (s, 3H, $\text{H}_3\text{C-OC}(1)$); 3,66 (s, 3H, $\text{H}_3\text{C-OOC}$); 2,8 - 2,6 (m, 2H, $\text{H}_2\text{-C}(1')$); 2,29 (t, $2J = 8$, 2H, $\text{H}_2\text{-C}(6')$); 1,7 - 1,2 (m, 8H, $\text{H}_2\text{-C}(2') - \text{H}_2\text{-C}(5')$); 0,39 (s, 9H, $3\text{H}_3\text{C-Si}$); 0,37 (s, 9H, $3\text{H}_3\text{C-Si}$). - ^{13}C -NMR (50,3 MHz, CDCl_3): 173,9 (s, C=O); 143,0 (s, C(1)); 94,6 (s, C(2)); 89,1 (s, C(4)); 88,3 (d, C(3)); 84,5 (s, C(5)); 84,3 (d, 5C, Cp); 61,2 (q, $\text{CH}_3\text{-OC}(1)$); -51,3 (q, $\text{CH}_3\text{-OOC}$); 33,8 (t, C(6')); 30,5, 28,9 und 28,6 (3t, C(2') - C(4')); 26,9 (t, C(5')); 24,6 (t, C(1')); 1,0 (q, $6\text{CH}_3\text{-Si}$). - MS (70 eV): 505 (5, M^+ des Kations), 490 (10, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 475 (17, $\text{M}^+ - 2\text{CH}_3$), 459 (9), 417 (45), 375 (23), 362 (100),

346 (27), 331 (11), 124 (25, CpCo), 73 (56, (CH₃)₃Si), 59 (14, Co).

C₂₅H₄₂O₃Si₂CoBF₄ (592,52) Ber. C: 50,68 H: 7,14

Gef. C: 50,41 H: 7,18

5.3.12. [η^4 -exo-5-(1-Octin-1-yl)-3-methoxy-4-(6-methoxycarbonylhex-1-yl)-1,2-bis(trimethylsilyl)cyclopenta-1,3-dien](η^5 -cyclopentadienyl)-cobalt (54) und [η^4 -exo-5-(1-Octin-1-yl)cyclopenta-1,3-dien][η^5 -1-methoxy-2-(6-methoxycarbonylhex-1-yl)-4-5-bis(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]cobalt (55)

Verfahren A:

Bei -78° wurde zu einer Lösung von 270 mg (2,5 mmol) 1-Octin in 10 ml THF 1 ml (1,6 mmol) einer 1,6 M n-Butyllithiumlösung getropft. Nach 10 Min. wurde auf 0° erwärmt und das so erhaltene 1-Octinylolithium (53) bei -78° langsam zu einer gelben Lösung von 109 mg (0,2 mmol) 52 (aus Exp. 5.3.3.) in 20 ml THF getropft, wobei die Farbe von gelb nach dunkelrot umschlug. Nach 15 Min. wurde mit 10 ml H₂O gequenchet, auf RT erwärmt und dreimal mit Et₂O (25 ml) extrahiert. Nach Trocknen über wasserfreiem MgSO₄ und Abdampfen des Lösungsmittels wurde über Al₂O₃ chromatographiert.

Fraktion 1, eluiert mit Et₂O, enthielt 58 mg (52%) eines Gemisches von 54 und 55 als rotes Oel. - IR (CHCl₃): 2960m, 2940s, 2860m, 1730s, 1300m, 860s, 840s. - ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃):¹⁶ 5,19^{*} (m, 2H, H-C(2')) und

¹⁶) Daten der Verbindung 54 sind nicht, die von 55 mit * und Daten beider Verbindungen mit ** gekennzeichnet.

H-C(5')), 4,69 (s, 7,5H, Cp); 4,52^{*} (s, 1H, H-C(3)); 3,70^{**} (s, 7,5H, H₃C-OOC); 3,68 (s, 4,5H, H₃C-OC(1)); 3,65^{*} (s, 3H, H₃C-OC(1)); 3,35^{*} (m, 1H, H-C(5')); 2,89 (br. s, 1,5 H, H-C(5)); 2,8 - 2,4^{*} (m, 4H, H₂-C(1''), H-C(2') und H-C(3')); 2,35^{**} (t, ³J = 8, 5H, H₂-C(6')); 2,0 - 1,9^{**} (m, 5H, H₂-C(3'')); 1,7 - 1,2^{**} (m, 43H, H_{aliph.}); 0,95^{**} (t, ³J = 6, 7,5H, CH₃-C(6'')); 0,41^{*} (s, 9H, H₃C-Si); 0,26 (s, 13,5H, H₃C-Si); 0,19 (s, 13,5H, H₃C-Si); 0,41^{*} (s, 9H, H₃C-Si). - MS (70 eV): 614 (3, M⁺); 541 (17, M⁺-(CH₃)₃Si); 490 (90), 475 (15); 361 (100); 343 (11); 303 (15); 149 (70); 89 (45); 73 (40, (CH₃)₃Si).

Fraktion 2, eluiert mit Et₂O/AcOEt (1:1), enthielt 34 mg (38%) 4, identifiziert durch DC B- und ¹H-NMR-Vergleich mit dem Produkt 4 aus Experiment 5.2.2.

Verfahren B:

Eine Lösung von 130 mg (0,3 mmol) 4 (aus Exp. 5.2.2.) in 20 ml Benzol wurde mit 0,1 ml (1,0 mmol) Dimethylsulfat versetzt und während 10 h unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde am HV abgedampft, der gelbe Rückstand in 10 ml THF gelöst und auf -78° abgekühlt. Anschliessend wurde eine Lösung von 53 (ca. 3 mmol, vgl. Verfahren A) hinzugegetropft, wobei die Farbe von gelb nach dunkelrot umschlug. Nach 15 Min. wurde mit 10 ml H₂O gequenchet, auf RT erwärmt und dreimal mit Et₂O (25 ml) extrahiert. Nach Trocknen über wasserfreiem MgSO₄ und Abdampfen des Lösungsmittels wurde über Al₂O₃ chromatographiert.

Fraktion 1, eluiert mit Et₂O, enthielt 81 mg (50%) eines Gemisches von 54 und 55, identifiziert durch ¹H-NMR-Vergleich mit dem Gemisch der Produkte 54 und 55 aus Verfahren A.

Fraktion 2, eluiert mit Et₂O/AcOEt (1:1), enthielt 55 mg (41%) Edukt 4, identifiziert durch DC B- und ¹H-NMR-Vergleich.

5.3.13. Dekomplexierung von 54/55 zu trans-2,3-Bis(trimethylsilyl)-4-(1-octin-1-yl)-5-(6-methoxycarbonylhex-1-yl)-2-cyclopentenon (56)

Eine Lösung von 62 mg (0,1 mmol) eines ca. 1,5 : 1-Gemisches von 54 und 55 (aus Exp. 5.3.12.) in 20 ml Acetonitril wurde unter Rühren mit 160 mg (1,0 mmol) wasserfreiem Eisen(III)chlorid und 90 mg (1,0 mmol) Oxalsäure versetzt. Anschliessend wurde mit ungefähr dem gleichen Volumen Pentan überschichtet. Nach 5 Min. wurde die Pentanphase dekantiert und erneut Pentan zugegeben. Dieser Vorgang wurde achtmal wiederholt. Das Lösungsmittel wurde abgedampft und das Produkt über Lobar-A (Hexan/Et₂O (10:1), 8 ml/Min.) gereinigt.

Fraktion 1 enthielt nur Spuren von Verbindungen, welche nicht weiter untersucht wurden.

Fraktion 2 enthielt 26 mg (54%)¹⁷⁾ 56 als farbloses Oel. - UV (Et₂O): 221 (7950). - IR (CHCl₃): 2960s, 2935s, 2860s, 2220w, 1730s, 1645s, 1460m, 1280s, 1265s, 1300s, 1020s, 800s br. - ¹H-NMR (200 MHz, C₆D₆): 3,42 (m, 1H, H-C(4)); 3,35 (s, 3H, H₃C-OOC); 2,45 (m, 1H, H-C(5)); 2,2 - 1,9 (m, 4H, H₂-C(6'') und H₂-C(3')); 1,7 - 1,0 (m, 18H, H_{aliph.}); 0,86 (t, 3J = 6, 3H, H₃-C(8')); 0,41 (s, 9H, 3H₃C-Si); 0,39 (s, 9H, 3H₃C-Si).

¹⁷⁾ Die Ausbeute an 56 war 10%, wenn anstelle des Eisen(III)chlorids Cer(IV)ammoniumnitrat verwendet wurde.

- MS (70 eV): 476 (3, M^+), 461 (4, $M^+ - CH_3$), 403 (2, $M^+ - (CH_3)_3Si$), 334 (22), 208 (11), 167 (13), 155 (13), 149 (87), 147 (18), 127 (18), 93 (12), 85 (20), 79 (11), 73 (100, $(CH_3)_3Si$), 55 (31), 43 (46), 40 (36).

$C_{27}H_{48}O_3Si_2$	(476,85)	Ber. C: 68,01 H: 10,15
		Gef. C: 67,83 H: 10,19

5.3.14. Dekomplexierung von 4 zu 2-(6-Methoxycarbonylhex-1-yl)-4,5-bis-(trimethylsilyl)cyclopentadienon (57)

Eine Lösung von 150 mg (0,3 mmol) 4 (aus Exp. 5.2.2.) in 30 ml Acetonitril wurde mit dem gleichen Volumen Pentan überschichtet und bei ca. -20° mit 820 mg (1,5 mmol) Cer(IV)ammoniumnitrat gerührt. Nach 10 Min. wurde die gelbe Pentanphase dekantiert und erneut kaltes Pentan zugegeben. Dieser Vorgang wurde solange wiederholt, bis die Kohlenwasserstoffphase farblos blieb. Nach Abdampfen des Lösungsmittels unter Kühlung am HV erhielt man 75 mg (67%) 57 als gelbes Öl. - UV (Hexan): 201 Sch. (5800), 419 (850). - IR ($CHCl_3$): 2960s, 2940s, 2860m, 1730s, 1675s, 1440m, 1250s, 860s, 840s. - 1H -NMR (200 MHz, $CDCl_3$): 6,73 (s, 1H, H-C(3)); 3,67 (s, 3H, H_3C-OOC); 2,4 - 2,2 (m, 4H, $H_2-C(1')$ und $H_2-C(6')$); 1,7 - 1,2 (m, 8H, $H_2-C(2')$ - $H_2C(5')$); 0,26 (s, 9H, $3H_3C-Si$); 0,22 (s, 9H, $3H_3C-Si$). - MS (70 eV): 366 (6, M^+), 351 (4, $M^+ - CH_3$), 236 (12), 207 (12), 163 (11), 159 (22), 155 (18), 147 (24), 133 (25), 89 (53), 73 (100, $(CH_3)_3Si$), 55 (23), 43 (24), 41 (24).

5.3.15. endo-1,2-Di(6-methoxycarbonylhex-1-yl)-4,5,7,8-tetrakis(trimethylsilyl)tricyclo[5.2.1.0.2'⁶]deca-4,8-dien-3,10-dion (58)

Cyclopentadienon 57 (80 mg, 0,1 mmol) wurde bei RT während 48 h stehen gelassen. Das Dimere 58 (100%) wurde als farbloses Öl erhalten. - IR (CHCl₃): 2940s, 2860s, 1735s, 1678s, 1440m, 1250s, 870s, 845s br. - ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): 6,64 (s, 1H, H-C(9)); 3,66 und 3,46 (2s, 6H, H₃C-OOC); 3,31 (s, 1H, H-C(6)); 2,4 - 2,2 (m, 4H, H₂-C(6') und H₂-C(6'')); 2,0 - 1,1 (m, 20H, H₂-C(1') - H₂-C(5') und H₂-C(1'') - H₂-C(5'')); 0,33 (s, 9H, 3H₃C-Si); 0,28 (s, 9H, 3H₃C-Si); 0,23 (s, 9H, 3H₃C-Si); 0,06 (s, 9H, 3H₃C-Si). - MS (70 eV): 732 (12, M⁺), 717 (4, M⁺-CH₃), 659 (22), 366 (15), 352 (19), 334 (14), 312 (28), 235 (32), 212 (34), 147 (70), 89 (41), 73 (100, (CH₃)₃Si), 55 (31).

C₃₈H₆₈O₆Si₄

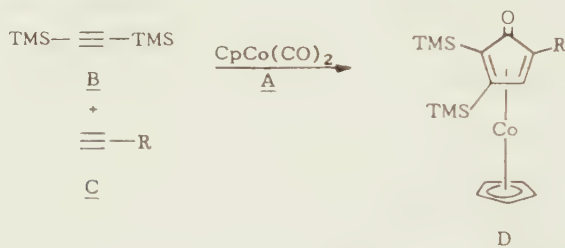
(733,31)

Ber. C: 62,24 H: 9,35

Gef. C: 62,40 H: 9,29

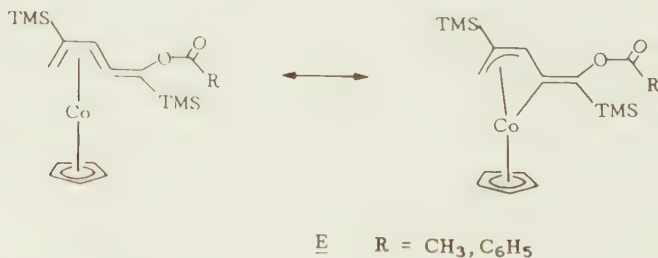
6. Zusammenfassung der wichtigsten Resultate

1) Es wurde die erste gemischte intermolekulare [2+2+2]-Cycloaddition ausgeführt. Durch Bestrahlen von Dicarbylcyclopentadienylcobalt A in Bis-(trimethylsilyl)acetylen B in Gegenwart eines zweiten Alkins C unter Anwendung der Infusionspumpentechnik entstanden trisubstituierte Cyclopentadienonkomplexe D.



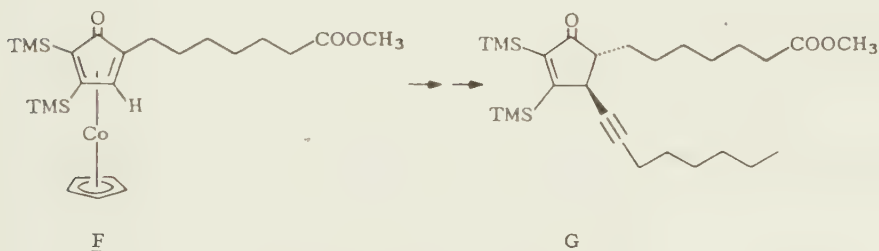
$\text{R} = (\text{CH}_2)_3\text{CH}_3, (\text{CH}_2)_2\text{OH}, \text{CH}_2\text{OH}, \text{COCH}_3, \text{COOCH}_3, (\text{CH}_2)_6\text{COOCH}_3$

2) Anders reagierten nur einige geschützte Propargylalkohole. So ergaben 3-Acetoxy- und 3-Benzoyloxy-1-propin die neuartigen Vinylallenkomplexe E



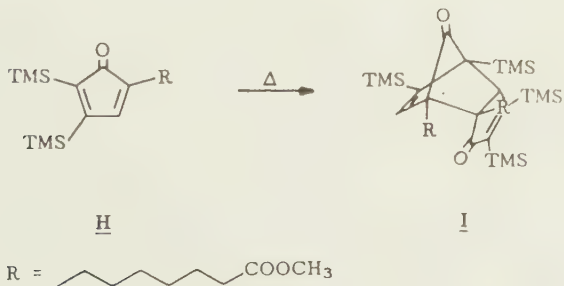
(Röntgenstrukturanalyse). Die ungewöhnlichen Bindungsabstände und -winkel sowie NMR-spektroskopische Daten suggerieren für E ein Resonanzhybrid eines η^3 -Allyl- und η^4 -Dien-Komplexes.

3) Über sein Cobalticeniumsalz wurde der Komplex F in ein substituiertes Cyclopentenon G umgesetzt. G ist strukturell verwandt mit Prostaglandinen.



4) An den Cyclopentadienonkomplexen D wurden Funktionalitätsumwandlungen, so z.B. Hydrolysen, Reduktionen, Oxidationen und selektive Protodesilylierungen durchgeführt.

5) Durch oxidative Entmetallierung wurde das freie Cyclopentadienon H hergestellt. Es liess sich in verdünnten Lösungen handhaben. Ohne Lösungsmittel dimerisierte es bei Raumtemperatur langsam zu I.



LITERATUR

- [1] a) W. Steglich, *Pure & Appl. Chem.* **53**, 1233 (1981); b) A.B. Smith III & D. Boschelli, *J. Org. Chem.* **48**, 1217 (1983).
- [2] L.A. Paquette, *Top. Curr. Chem.* **119**, 1 (1984).
- [3] B.M. Trost, *Chem. Soc. Rev.* **11**, 141 (1982).
- [4] B.M. Trost, *Angew. Chem.* **98**, 1 (1986).
- [5] A.E. Greene, J.-P. Deprés, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 4003 (1979).
- [6] a) M. Karpf & A.S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta* **62**, 852 (1979); b) *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **31**, 710 (1983).
- [7] J.B. Hendrickson & P.S. Palumbo, *J. Org. Chem.* **50**, 2110 (1985).
- [8] P.L. Pauson, *Tetrahedron* **41**, 5855 (1985).
- [9] M.A. Ogliaruso, M.G. Romanelli & E.I. Becker, *Chem. Rev.* **65**, 261 (1965).
- [10] M. Harre, P. Raddatz, R. Walenta & E. Winterfeld, *Angew. Chem.* **94**, 496 (1982); *Angew. Chem. Int. Ed.* **21**, 480 (1982).
- [11] F. Gavina, A.M. Costero, P. Gil, B. Belazon & S.U. Lutz, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 1797 (1981).
- [12] G. Maier, L.H. Franz, H.G. Hartan, K. Lanz & H.P. Reisenauer, *Chem. Ber.* **118**, 3196 (1985).
- [13] O.L. Chapman & L.J. Abelt, 184th ACS Nat. Meeting 1982, Abstract No. 137.

- [14] a) A. Schweig & W. Thiel, J. Comput. Chem. 1, 129 (1980). b) G. Buemi, F. Zuccarello & A. Raudino, THEOCHEM 1, 137 (1981).
- [15] a) M.A. Fox, K. Campbell, G. Maier & L.H. Franz, J. Org. Chem. 48, 1762 (1983); b) E.W. Garbisch & R.F. Sprecher, J. Am. Chem. Soc. 88, 3434 (1966).
- [16] a) T. Koenig, M. Smith & W. Snell, J. Am. Chem. Soc. 99, 6663 (1977); b) V. Eck, G. Lauer, A. Schweig, W. Thiel & H. Vermeer, Z. Naturforsch., Teil A 33, 383 (1978).
- [17] W. Schäfer, A. Schweig, G. Maier & T. Sayrac, J. Am. Chem. Soc. 96, 279 (1974).
- [18] R.A. Thuraisingham & S.H.M. Nilar, Int. J. Quant. Chem. 18, 397 (1980).
- [19] H.-O. Kalinowski, L.H. Franz & G. Maier, Org. Magn. Reson. 17, 6 (1981).
- [20] G. Maier, S. Pfriem, U. Schäfer, K.-D. Malsch & R. Matusch, Chem. Ber. 114, 3965 (1981).
- [21] G. Maier, H.W. Lange & H.P. Reisenauer, Angew. Chem. 93, 1010 (1981); Angew. Chem. Int. Ed. 20, 976 (1981).
- [22] E.R.F. Gesing, J.P. Tane & K.P.C. Vollhardt, Angew. Chem. 92, 1057 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. 19, 1023 (1980).
- [23] R.D.W. Kemmitt & D.R. Russel in "Comprehensive Organometallic Chemistry", Sir G. Wilkinson, Ed., Vol. 5, Pergamon Press, 1982.
- [24] R.S. Dickson & H.P. Kirsch, Aust. J. Chem. 26, 1911 (1973).
- [25] R. Markby, H.W. Sternberg & I. Wender, Chem & Ind. 1959, 1381.
- [26] P.C. Auderset, Diplomarbeit, Universität Zürich, 1984.
- [27] T.C. Gartenmann, Diplomarbeit, Universität Zürich, 1984.
- [28] E.R.F. Gesing, unveröffentlichte Versuche.
- [29] A. Nikzad, Diplomarbeit, Universität Zürich, 1986.

- [30] J.P. Tane & K.P.C. Vollhardt, *Angew. Chem.* **94**, 642 (1982); *Angew. Chem. Int. Ed.* **21**, 617 (1982); *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 1360.
- [31] A. Bou, M.A. Pericas, F. Serratosa, J. Claret, J.M. Feliu & C. Muller, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 1305.
- [32] a) N.A. Bailey, M. Gerloch & R. Mason, *Nature* **201**, 72 (1964); b) L.F. Dahl & D.L. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 752 (1964).
- [33] J.H. Bieri, A.S. Dreiding, T.C.C. Gartenmann, E.R.F. Gesing, R.W. Kunz & R. Prewo, *J. Organometal. Chem.* **306**, 241 (1986).
- [34] R. Prewo, persönliche Mitteilung.
- [35] J.D. Dunitz, "X-ray Analysis and the Structure of Organic Molecules", Cornell University Press, Ithaca and London, 1979.
- [36] J.W. Edmonds & W.L. Duax, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 413 (1975).
- [37] R.B. King, P.M. Treichler & F.G.A. Stone, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 3593 (1961).
- [38] a) W.-S. Lee & H.H. Brinzinger, *J. Organometal. Chem.* **127**, 87 (1977); b) W.-S. Lee & H.H. Brinzinger, *ibid.*, **127**, 93 (1977).
- [39] A. Wojcicki & F. Basolo, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **17**, 77 (1961).
- [40] O. Chrichton, A.J. Rest & D.J. Taylor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 167.
- [41] J.K. Stille in "Modern Synthetic Methods 1983, Transition Metals in Organic Synthesis", R. Scheffold, Ed., Salle und Sauerländer Verlag Frankfurt am Main (1983).
- [42] a) W. Hübel, in I. Wender & P. Pino: "Organic Synthesis via Metal Carbonyls", J. Wiley & Sons, New York, N.Y., Band I, 1968, S. 273; b) P. Pino & G. Braca, *ibid.*, Band II, 1977, S. 419.
- [43] R. Benn & A. Rufinska, *Angew. Chem.* **98**, 851 (1986).

- [44] a) R.G. Kidd in "The Multinuclear Approach to NMR Spectroscopy", Ed. J.B. Lambert & F.G. Riddell, D. Reidel Publishing Company, NATO ASI Series, 1983, S. 445; b) R.G. Kidd & R.J. Goodfellow in "NMR and the Periodic Table", Ed. R.K. Harris & B.E. Mann, Academic Press Inc. (London) Ltd., 1978, S. 225.
- [45] a) R.A. LaRossa & T.L. Brown, J. Am. Chem. Soc. 96, 2072 (1974); b) B.E. Reichert & B.O. West, J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1974, 177.
- [46] a) H. Bönnemann, Angew. Chem. 97, 2072 (1985); Angew. Chem. Int. Ed. 24, 248 (1985); b) H. Bönnemann, W. Brijoux, R. Brinkmann, W. Meurers, R. Mynott, W. von Philipsborn & T. Egolf, J. Organomet. Chem. 272, 231 (1984).
- [47] E. Vögtle, Chemiker-Ztg. 96, 396 (1972).
- [48] D. Seyferth & J.S. Merola, J. Organomet. Chem. 160, 275 (1978).
- [49] C. Rentsch, M. Slongo, W. Stadelmann & M. Neuenschwander, Chimia 27, 70 (1973).
- [50] a) P. Rancanelli, G. Pantini, A. Immirizi, G. Allegra & L. Porri, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1969, 361; b) T.G. Hewitt, K. Anzenhofer & J.J. De Boer, ibid. 1969, 312.
- [51] a) B.E. Mann & B.F. Taylor, "¹³C-NMR Data for Organometallic Compounds", Academic Press Inc. (London) Ltd., 1981; b) E.D. Sternberg & K.P.C. Vollhardt, J. Am. Chem. Soc. 49, 1564 (1984); c) B. Buchmann, unveröffentlichte Resultate.
- [52] a) H.R. Beer, P. Bigler, W. von Philipsborn & A. Salzer, Inorg. Chim. Acta 53, L49 (1981); b) M.L.H. Green, in "Organometallic Compounds", Vol. 2, Methuen & Co Ltd., 1968, S. 308.

- [53] a) P.V. Rinze und U. Müller, Chem. Ber. 112, 1973 (1979); b) CH. Eschenbroich & A. Salzer, "Organometallchemie", Teubner Studienbücher, B.G. Teubner, Stuttgart 1986, S. 284.
- [54] M. Franck-Neumann & F. Brion, Angew. Chem. 91, 736 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. 18, 688 (1979).
- [55] a) B.M. Trost, L. Weber, P.E. Strege, T.J. Fullerton & T.J. Dietzsche, J. Am. Chem. Soc. 100, 3416 (1978); b) J. Tsuji, Bull. Chem. Soc. Jpn. 46, 1896 (1973).
- [56] a) D.E. Minter, G.J. Fonken & F.T. Cook, Tetrahedron Lett. 8, 711 (1979); b) U. Mödlhammer & H. Hopf, Angew. Chem. 87, 492 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. 14, 501 (1975).
- [57] a) B.M. Trost & T.R. Verhoeven, J. Am. Chem. Soc. 98, 630 (1976); b) *ibid.* 100, 3435 (1978); c) B.M. Trost, T.R. Verhoeven & J.M. Fortunak, Tetrahedron Lett. 1979, 2301.
- [58] A. Hafner, unveröffentlichte Versuche.
- [59] H.O. House, "Modern Synthetic Reactions", W.A. Benjamin, California, 2nd Ed., 1972.
- [60] a) A.J. Mancuso & D. Swern, Synthesis 1981, 165; b) M. Franck-Neumann, D. Martina & M.-P. Heitz, J. Organomet. Chem., 301, 61 (1986).
- [61] T.W. Greene, "Protective Groups in Organic Synthesis", John Wiley & Sons, New York, 1981, S. 44.
- [62] E.R.F. Gesing & K.P.C. Vollhardt, J. Organometal. Chem. 217, 105 (1981).
- [63] a) G. Berens, Dissertation, University of Pennsylvania, 1974; b) G. Berens, F. Kaplan, R. Riemann, B.W. Roberts & A. Wissner, J. Am. Chem. Soc. 97, 7076 (1975).
- [64] M.H.L. Green, L. Pratt & G. Wilinson, J. Chem. Soc. 1959, 3753.

- [65] a) M.R. Churchill, J. Organomet. Chem. **4**, 258 (1965); b) N.E. Murr, Y. Dusaosoy, J.E. Sheats & M. Agnew, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1979**, 901.
- [66] P.C. Auderset, Dissertation, Universität Zürich, 1987.
- [67] T. Egolf, Dissertation, Universität Zürich, 1983.
- [68] W.P. Fehlhammer, W.A. Hoffmann & K. Öfele, "Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie", Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, Band III, 3th Ed. (1981), S. 1876.
- [69] L. Brandsma & H.D. Verkruijsse, "Synthesis of Acetylenes, Allenes and Cumulenes", Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam 1981.
- [70] a) R.F. Newton, P.L. Pauson & R.G. Taylor, J. Chem. Research (S) **1980**, 277; J. Chem. Research (M) **1980**, 3501; vgl. dazu b) E.J. Corey, J. Kang & B.C. Laguzza, Tetrahedron Lett. **24**, 4913 (1983).
- [71] a) A.E. Pierce, "Silylation of Organic Compounds", Pierce Chemical Co., Rochford, Illinois 1968; b) M.W. Logue & K. Teng, J. Org. Chem. **47**, 2549 (1982).
- [72] A.I. Meyers, J. Phys. Chem. **56**, 461 (1952).
- [73] R. Gompper & G. Seybold, Angew. Chem. **80**, 804 (1968); Angew. Chem. Int. Ed. **7**, 824 (1968).
- [74] G.M. Sheldrick, SHELXTL, Revision 5,1, Universität Göttingen, 1985.

Lebenslauf

Am 29. Januar 1959 wurde ich, Thomas Christoph Charles Gartenmann, Bürger von Bronschhofen (SG), in Frankfurt am Main geboren. Nach Absolvierung der Grundschule besuchte ich ab 1969 die Adolf Reichwein-Schule in Heusenstamm und wechselte 1971 an das Goethe-Gymnasium in Neu-Isenburg, welches ich 1977 mit dem «Zeugnis der Allgemeinen Hochschulreife» abschloss.

Im Wintersemester 1977/78 immatrikulierte ich mich an der Philosophischen Fakultät II der Universität Zürich im Hauptfach Chemie und erlangte im Februar 1984 das Diplom in Organischer Chemie. Sowohl die Diplomarbeit als auch die anschliessend begonnene Dissertation, welche im Sommer 1985 durch einen dreimonatigen Forschungsaufenthalt in der Industrie (GLAXO Group Research Ltd., GB; 2 Publikationen) unterbrochen wurde, standen unter der Leitung von Prof. Dr. A.S. Dreiding, betreut durch Dr. E.R.F. Gesing.

Seit Oktober 1985 bin ich als Assistent am Organisch-chemischen Institut der Universität Zürich tätig.

Während meiner Ausbildung besuchte ich Vorlesungen der folgenden Dozenten und Lehrbeauftragten:

J.H. Ammeter, E. Batschelet, K. Bernauer, P. Christen, C.D. Cook, A.S. Dreiding, E. Dubler, R. Engfer, C.H. Eugster, H. Fischer, E.R.F. Gesing, R. Grauer, J.R. Günter, F.-P. Hager, H.-J. Hediger, H. Heimgartner, J. Hertz, P. Hess, M. Hesse, R. Hollenstein, J.R. Huber, R. Humbelt, M. Karpf, H. Keller, W. Ludwig, V. Meyer, H.R. Oswald, H. Paul, W. von Philipsborn, P. Rüedi, A. Salzer, P.A. Stadler, A. Torr, A. Vasella, S. Vepřek, M. Viscontini, G. Wagnière, F. Waldner, K. Widmer, S.G. Winell, W.D. Woggon, O. Woodtli.

